

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
FAKULTA STAVEBNÍ

## POPISNÝ SOUBOR ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

<b>Vedoucí práce</b>	doc. Ing. Rudolf Hela, CSc.
<b>Autor práce</b>	Bc. Viktor Vlč
<b>Škola</b>	Vysoké učení technické v Brně
<b>Fakulta</b>	Stavební
<b>Ústav</b>	Ústav technologie stavebních hmot a dílců
<b>Studijní obor</b>	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
<b>Studijní program</b>	N3607 Stavební inženýrství
<b>Název práce</b>	Využití mikro a nanotechnologií pro vývoj ultra vysoce pevnostních a vysokohodnotných betonů se speciálními vlastnostmi
<b>Název práce v anglickém jazyce</b>	The use of micro and nanotechnology to develop ultra high strength and high performance concrete with special features
<b>Typ práce</b>	Diplomová práce
<b>Přidělovaný titul</b>	Ing.
<b>Jazyk práce</b>	Čeština
<b>Datový formát elektronické verze</b>	
<b>Anotace práce</b>	<p>Využití nanotechnologií se stalo obecně rozšířené ve všech vědních oborech.</p> <p>Nanotechnologie nám pomáhá porozumět mikrostruktuře a vlivem toho tak nedávno nastala produkce nových materiálů. Jedním z mnoha příkladů jsou uhlíkové nanotrubičky.</p> <p>V diplomové práci jsem hledal cestu jak je úspěšně zavést do betonu. Studoval jsem vliv CNTs a dalších nanočástic a porovnával je s referenčními vzorky (bez CNTs).</p> <p>Rovněž jsem testoval zlepšení mechanických vlastností betonu. Užitím metody rastrovací (skenovací) elektronové mikroskopie (SEM) jsem dále studoval morfologii betonu.</p> <p>Výsledky poukazují, že zavedení nanočástic má za následek zvýšení pevností, jakož i hutnosti.</p> <p>To je důvodem vysoké odolnosti a celkové trvanlivosti vysokohodnotného betonu.</p>

**Anotace práce v  
anglickém jazyce**

The use of nanotechnology has become wide spread in all branches of science.

Nanotechnology help us to understand microstructure and due to the world has started to produce new materials.

One of many examples carbon nanotubes (CNTs).

In diploma thesis I tried to find the way of successful introduction into concrete mixture.

I was studying influence of CNTs and other nano particles and I was comparing them with referential samples (without CNTs).

Also I tested the improvement of mechanical characteristics of concrete.

The morphology of nano particles was studied using Scanning Electron Microscopy (SEM).

The results show that introduction of nanoparticles to results in increasing strength and higher density.

That is why High Performace Concrete so resistant and durable.

**Klíčová slova**

Nanotechnologie, mikrostruktura, rastrovací elektronová mikroskopie,

vysoko hodnotný beton, trvanlivost, pevnost v tlaku, superplastifikátory, uhlíkové nanotrubičky

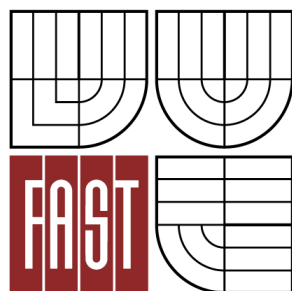
**Klíčová slova v  
anglickém jazyce**

Nanotechnology, microstructure, scanning electron microscopy, high performance concrete, durability, compressive strength, superplasticizers, carbon nanotubes



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ  
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A  
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

# VUŽITÍ MIKRO A NANOTECHNOLOGIÍ PRO VÝVOJ ULTRA VYSOCE PEVNOSTNÍCH A VYSOKOHODNOTNÝCH BETONŮ SE SPECIÁLNÍMI VLASTNOSTMI

THE USE OF MICRO AND NANOTECHNOLOGY TO DEVELOP ULTRA HIGH STRENGTH  
AND HIGH PERFORMANCE CONCRETE WITH SPECIAL FEATURES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. VIKTOR VLČ**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. RUDOLF HELA, CSc.**

BRNO 2012

## **Bibliografická citace VŠKP**

VLČ, Viktor. *Využití mikro a nanotechnologií pro vývoj ultra vysoce pevnostních a vysokohodnotných betonů se speciálními vlastnostmi : diplomová práce.* Brno, 2012. 111 s. , 00 s. příl. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Rudolf Hela, CSc.

## **Abstrakt v českém jazyce**

Beton je rozhodujícím materiálem na výstavbu infrastruktury a zařízení po celém světě. Pro moderní náročné stavby, jako jsou výškové budovy a mosty se začínají uplatňovat vysokohodnotné betony (HPC - High Performance Concrete). A vývoj pokračuje.

Nanotechnologie nám pomáhá porozumět mikrostruktuře a vlivem toho tak nedávno nastala produkce nových materiálů. Například uhlíkové nanotrubičky. Také je třeba studovat vliv těchto nanočástic na čerstvý a ztvrdlý beton a porovnávat s dalšími. Nicméně výsledky poukazují, že přídavek nanočástic vede ke zlepšení vlastností betonu.

## **Abstrakt v anglickém jazyce (abstract)**

Concrete is a dominant material for the construction of infrastructure and facilities worldwide. High Performance Concrete begins to apply for demanding modern buildings, such as skyscrapers, high-rise buildings and bridges. And development continues.

Nanotechnology help us to understand microstructure and due to the world has started to produce new materials. For example carbon nanotubes. Also, the influence of nano particles on the properties of fresh and hardened concrete are studied in comparison with others. However the results indicated that the addition of nano particles improves the properties of concrete.

### **Klíčová slova v českém jazyce**

Nanotechnologie, mikrostruktura, rastrovací elektronová mikroskopie, vysoko hodnotný beton, trvanlivost, pevnost v tlaku, superplastifikátory, uhlíkové nanotrubičky

### **Klíčová slova v anglickém jazyce (keywords)**

Nanotechnology, microstructure, scanning electron microscopy, high performance concrete, durability, compressive strength, superplasticizers, carbon nanotubes

# Poděkování

Chci poděkovat lidem, kteří mě obklopovali . . .  
svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Rudolfovi Helovi, CSc. za  
poskytnuté materiály připomínky a vedení;  
panu doc. Ing. Bohumilovi Novotnému CSc. s nímž jsem spolupracoval při práci  
na mikroskopu a který mi vždy vyšel vstříc;  
paní Ing. Lence Nevřilové Ph.D. za ochotu a pomoc při měření metodou rtuťové  
porozimetrie;  
panu Vladimírovi Klímovi, pracovníkovi akreditované zkušební laboratoře, se  
kterým jsme podrobovali zkušební tělesa nelehkým zkouškám;  
a rovněž děkuji všem vyučujícím a zaměstnancům ÚTHD, kteří mi byli i jiným  
způsobem nápomocni.

# OBSAH :

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>TEOTETICKÁ ČÁST</b>	<b>11</b>
<b>2.1</b>	<b>Fyzikálně chemické procesy působení chemických přísad</b>	<b>11</b>
2.1.1	Kinetika rozpouštění a difúze	12
2.1.2	Smáčení, solvatace, dispergace a flokulace	13
2.1.3	Odlučování vody	14
2.1.4	Dispergace (deflokulace)	15
2.1.5	Elektrostatické síly	16
2.1.6	Povrchově aktivní látky	20
2.1.7	Kritická koncentrace přísady	23
<b>2.2</b>	<b>Metakaolin</b>	<b>24</b>
2.2.1	Úvod, popis, vlastnosti	24
2.2.2	Suroviny	24
2.2.3	Technologie výroby a úpravy vlastností metakaolinu	25
2.2.4	Struktura metakaolinu	27
2.2.5	Pucolánová reakce metakaolinu	28
2.2.6	Účinek metakaolinu na základní vlastnosti betonů s portlandským cementem (PC)	29
2.2.7	Metakaolin jako alternativní silikátová příměs ve vztahu k obsahu hydroxidu vápenatého v betonu	30
2.3.7.1	Úvod, podstata problematiky	30
2.3.7.2	Metodika, koncepční přístup	30
2.3.7.3	Výsledky řešení	31
<b>2.3</b>	<b>Uhlíkové nanotrubičky (CNT)</b>	<b>34</b>
2.3.1	Co je CNTs, jak to vypadá	34
2.3.2	Objev uhlíkových nanotrubiček	35
2.3.3	Vlastnosti CNTs	36
2.3.4	Příklady použití	37

2.3.5	Hlavní problém nanotrubic-----	38
2.3.6	Optimální dávka nanotrubic-----	39
2.3.7	Modifikace struktury cementové matrice-----	40
<b>2.4</b>	<b>Oxid titaničitý-----</b>	<b>42</b>
2.4.1	Fotokatalýza $\text{TiO}_2$ , princip-----	42
2.4.2	Povrch betonu, jeho fotokatalytická aktivita-----	42
2.4.3	$\text{TiO}_2$ jako příměs pro hydraulická pojiva-----	43
2.4.4	Lehké betony s fotoaktivními účinky-----	44
2.4.5	Aplikace nanomateriálů do speciálních betonů-----	44
2.4.6	Vývoj betonů se samočisticí a fotokatalytickou reakcí-----	45
2.4.7	Souhrn dosavadních výsledků a jejich hodnocení-----	45
<b>2.5</b>	<b>Elektronová rastrovací mikroskopie (REM mikroskopie)-----</b>	<b>47</b>
2.5.1	Úvod-----	47
2.5.2	Pohled do historie, vývoj, současnost-----	47
2.5.3	Rozdělení REM (SEM) -----	48
2.5.4	Princip REM-----	49
2.5.5	Doprovodné jevy při REM-----	51
2.5.6	Příprava vzorků a preparátů pro elektronovou rastrovací mikroskopii-----	53
2.5.7	Uplatnění, využití REM-----	54
<b>3</b>	<b>CÍL VYPRACOVÁNÍ-----</b>	<b>56</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST-----</b>	<b>57</b>
<b>4.1</b>	<b>Problematika rozmíchání nanotrubíček-----</b>	<b>58</b>
4.1.1	Nádoba, míchadlo, zařízení-----	58
4.1.2	Proces rozmíchání nanotrubíček (CNTs)-----	59
4.1.3	Výroba zkušebních těles-----	59
4.1.4	Složení a vlastnosti betonové směsi-----	60
4.1.5	Shrnutí, diskuse-----	62
<b>4.2</b>	<b>Výroba betonu pevnostních tříd C30/37, C45/55 a C90/105 s přídavkem a bez přídavku uhlíkových nanotrubic-----</b>	<b>64</b>



4.2.1	Metodika práce-----	64
4.2.2	Použité vstupní suroviny-----	64
4.2.3	Výroba zkušebních těles-----	66
4.2.4	Zkoušení ztvrdlého betonu-----	66
4.2.5	Složení a vlastnosti betonové směsi-----	67
4.2.6	Shrnutí, diskuse-----	73
<b>4.3</b>	<b>Výroba betonu pevnostní třídy C90/105 s přidavkem ostatních nanočástic-----</b>	<b>76</b>
4.3.1	Metodika práce-----	76
4.3.2	Použité vstupní suroviny-----	77
4.3.3	Výroba zkušebních těles-----	78
4.3.4	Zkoušení ztvrdlého betonu-----	78
4.3.5	Složení a vlastnosti betonové směsi-----	79
4.3.6	Shrnutí, diskuse-----	83
<b>4.4</b>	<b>Zkoumání charakteru pórové struktury tlakovou rtuťovou porozimetrií-----</b>	<b>88</b>
4.4.1	Metodika práce-----	88
4.4.2	Naměřené hodnoty-----	89
<b>4.5</b>	<b>Zkoumání charakteru mikrostruktury metodou REM (rastrovací elektronovou mikroskopií)-----</b>	<b>91</b>
<b>5</b>	<b>Závěr-----</b>	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>Seznam použité literatury-----</b>	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>Seznam obrázků-----</b>	<b>108</b>
<b>8</b>	<b>Seznam tabulek-----</b>	<b>109</b>
<b>9</b>	<b>Seznam grafů-----</b>	<b>110</b>
<b>10</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů-----</b>	<b>111</b>

# 1 ÚVOD

Termín nanotechnologie obecně označuje technický obor, jež se zabývá problematikou, tvorbou a využíváním materiálů v měřítku nanometrů. Jedním ze zakladatelů nanotechnologie je označován Richard Philiphs Feynman. Ač sám tohoto označení nepoužil, alespoň představil základní myšlenky ve své slavné přednášce, kterou přednesl na výroční schůzi Americké společnosti fyziků pořádané na Caltechu 29. prosince 1959. Zkrácenina Caltech znamená California Institute of Technology (česky Kalifornský technologický institut). Je to jedna z nejuznávanějších světových univerzit a zaměřuje se na výzkum v oblasti vědy, technologie a inženýrství. Je lokalizována ve městě Pasadena v USA. Mimo jiné spolupracuje s NASA (Národní úřad pro letectví a vesmír).

Ale zpět k známé přednášce. Zajímá vás, cože jeden z největších fyziků 20. století přednesl? Pojmenoval svou přednášku „Tam dole je spousta místa“ („There´s Plenty Of Room at the Bottom) a sám název ledacos napovídá.

„Rád bych teď popsal obor,“ řekl Feynman, „v němž bylo vykonáno ještě málo, ale jenž v principu může zaznamenat obrovský rozvoj. Chci mluvit o problému, jak připravovat systémy o velmi malých rozměrech a kontrolovat jejich vlastnosti“, pokračoval fyzik, jeden z průkopníků a těch, kdo poukazovali na možnosti „nanosvěta.“

Nanotechnologie pozvolna získávají vliv na ekonomiku, kulturu a lidskou společnost na počátku 21. století. Věda a výzkum slibují průlom v oblastech výroby materiálů, medicíně, elektroniky, energetice, biotechnologiích a informačních technologiích a v celé řadě dalších odvětvích.

Průmyslová revoluce byla. Éra nanotechnologie začíná revoluci vlastní.

## 2.1 Fyzikálně chemické procesy působení chemických přísad

### HYDROFOBNIÍ

(z řeckého hydor – voda, fobo – nenávidím)

Termín, který označuje, že určitá skupina nebo povrch nejeví afinitu ke vodě (nemá tendenci být hydratována nebo vodou smáčena).

### HYDROFILNÍ

(z řeckého hydor – voda, filo – miluji)

Označuje afinitu určité atomární skupiny nebo povrchu k interakci s vodou.

### AFINITA

Znamená příbuznost, vzájemný vztah, blízkost; schopnost chemických látek slučovat se s jinou látkou nebo částicí

### ADSORPCE

Hromadění plynné nebo kapalné fáze na povrchu fáze tuhé.

Adsorbát – plyny, kapalina

Adsorbens – tuhá fáze

### ABSORPCE

Hromadění plynné nebo kapalné fáze, přičemž dochází k pronikání do tuhé látky → jev pronikání → difúze (látky difundují do té druhé)

### CHEMISORPCE

Jedná se o typ absorpce. Dochází k chemické reakci v tuhé látce. Látky reagují a jakoby se vytváří podtlak a látky chtějí v reakci pokračovat.

Přísady lze rozdělit do dvou hlavních skupin.

Poznámka:

Hledisko tohoto dělení je podle fyzikálně-chemického působení na částice cementu.

- Látky ovlivňující kinetiku hydratace cementu. Přes mechanismus změny rozpouštění slinkových minerálů, s nimiž nevstupují přímo do chemické reakce. Nebo právě reakcí se slinkovými minerály a vytvářením málo disociovaných sloučenin. Ratinov ještě připomíná alternativní možnost přidávání krystalizačních zárodků (nukleí).
- Látky povrchově aktivní. Takové látky se adsorbují na povrchu zrn cementu nebo na povrchu tvořících se novotvarů. Tyto látky mohou být hydrofilní nebo hydrofobní.

## 2.1.1 Kinetika rozpouštění a difúze

Rozpouštění minerálů v cementu je charakterizováno procesem zvaným difúze (kinetika) a procesem chemické rovnováhy reagujících látek. Rozpustností se rozumí maximální možná koncentrace, která odpovídá nasycení roztoku v poměru k cementu. Rozpouštění základních fází slinku je uvedeno v tabulce 1. Tyto monominerální látky se svým chováním odlišují od polyminerálního cementu. [2]

	C <sub>3</sub> A			C <sub>3</sub> S			B-C <sub>2</sub> S		
	10 °C	20 °C	50 °C	10 °C	20 °C	50 °C	10 °C	10 °C	50 °C
Rozpustnost $c_r$ [10 <sup>4</sup> mol.l <sup>-1</sup> ]	–	71	77	11	16	–	9	11	14
Koeficient difúze D [10 <sup>6</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	–	0,5	2	2	3,5	–	–	3,5	7,5
Difúzní tok P [10 <sup>7</sup> g.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	–	15	38	5	10	19,5	–	4,5	10,5

Tab. 1. Rozpustnost a difúze základních minerálů cementu [4]

Difúzní tok 
$$P = -D \cdot \frac{dC}{dx},$$

- D – součinitel difúze,
- C – koncentrace látky v roztoku,
- x – vzdálenost.

Záporné znaménko značí, že tok směřuje na stranu opačnou vzrůstu koncentrace. Přenos rozpuštěné látky se většinou děje nejen difúzí, ale i konvekcí. Konvekcí rozumíme přenos látky (popřípadě energie) prouděním. Naproti tomu difúze by se dala popsat jako pohyb částic vyvolaný gradientem, kupříkladu gradientem teplotním nebo koncentračním.

Rychlost rozpouštění látky je vztažena na jednotku povrchu tuhé látky. Je přímo úměrná součiniteli difúze D, velikosti povrchu S a rozdílu koncentrací mezi povrchovou vrstvou  $C_r$  a koncentrací v roztoku  $C_v$ . Naopak je nepřímo úměrná tloušťce difúzní vrstvy  $\delta$ .

Další vývojová fáze, která spadá pod hydratační proces je tvorba krystalizačních zárodků a růst krystalů. Z přesyceného roztoku krystalizují novotvary a zároveň se mění koncentrace látek. V objemu roztoku koncentrace klesá, naproti tomu roste na povrchu tuhé látky, v difúzní vrstvě. Právě tam, v difúzní vrstvě probíhá proces růstu krystalů. Nově vznikající hydratované slinkové minerály mají rozměr 1 až 50 nm. [4]

## 2.1.2 Smáčení, solvatace, dispergace a flokulace

Jsou procesy, jež se odehrávají na rozhraní fází, na povrchu zrn cementu ve styku s vodou, respektive roztokem. Smáčení a solvatace (vytvoření vodní obálky na zrnech cementu) povrchu dispergovaných částic nastane, roztírá-li se kapalina na povrchu tuhých částic. [2]

Kapalné povrchy, nejsou-li vystaveny účinku vnějších sil, mají tendenci zaujmout takový tvar, aby jejich plocha byla co nejmenší. Platí Youngova rovnováha.

$$\sigma_e - \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cdot \cos \Theta ; \quad \Theta = 2 \arctg \frac{2h}{l} .$$

- $\gamma_{SV}$  – povrchové napětí na rozhraní tuhé látky a plynu,
- $\gamma_{SL}$  – povrchové napětí na rozhraní tuhé látky a kapaliny,
- $\gamma_{LV}$  – povrchové napětí na rozhraní kapaliny a plynu,
- $\Theta$  – smáčecí úhel,
- $h$  – výška kapky,
- $l$  – délka kapky.

Spontánní (bezprostřední, samovolné) smáčení nastane při úhlu smáčení  $\Theta = 0$  a pak je adhezní napětí  $\sigma_a$  maximální. Naproti tomu je-li povrchové napětí kapaliny ( $\gamma_{LV}$ ) větší, než kritické napětí tuhé látky, smáčení nenastává. [4]

## 2.1.3 Odlučování vody

Jinak nazýváno také jako bleeding či nevhodný český překlad krvácení.

Nastává v cementové suspenzi (zejména v čerstvém betonu) při přebytku vody a celý proces způsobuje rozměšování suspenze. Je nežádoucí. Ze vztahů uvedených dále pak vyplývá, že největší význam má objem vody v suspenzi a velikost měrného povrchu částic v suspenzi. Zpravidla platí, že čím větší měrný povrch, tím menší odlučivosti vody se dosahuje. [2,5]

Tento proces popsal Powers, když poupravil formulaci Poiseuillův vztah. [4]

$$Q = \frac{K \cdot \rho \cdot g \cdot h \cdot V_v^2}{\eta \cdot s^2},$$

- $Q$  – míra odlučování (pocení, bleeding) v  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- $K$  – konstanta,
- $\rho$  – objemová hmotnost tuhých částic v  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,
- $h$  – výška sedimentace částic v m,
- $g$  – zrychlení zemské přitažlivosti =  $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ,
- $V_v$  – objem volné vody v jednotce objemu suspenze v  $\text{m}^3$ ,
- $\eta$  – dynamická viskozita vody při dané teplotě v  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ,
- $s$  – měrný povrch tuhých látek v jednotce objemu suspenze v  $\text{m}^2$ .

## 2.1.4 Dispergace (deflokulace)

Rozptýlení zrn cementu je odvislé na vytvoření dostatečně tlusté solvatační obálky. Právě tehdy, když solvatační obálka dostatečně velká, vytváří jakousi ochrannou prostorovou bariéru, jež zabraňuje flokulaci. Nastává změna elektrické dvojvrstvy a zvyšuje se záporný  $\zeta$ - potenciál. Opakem deflokulace je pojem flokulace, jež by se dal popsat slovy jako srážení nebo vločkování. K flokulaci dochází tehdy, jestliže se zkrátí vzdálenost mezi dispergovanými částicemi pod určitou kritickou hodnotu. Soudržnost suspenze zajišťují solvátované obálky na zrnech cementu. Děje se to tak, že způsobují odpor vnějším silám a také zabezpečují fluiditu suspenze. (Fluidita neboli tekutost; převrácená hodnota viskozity. Viskozita, jinak také vazkost či přilnavost, můžeme vysvětlovat jako odpor tekutiny ke smykové deformaci.)

Efekt spolupůsobení částic je odvislý od velikosti částic (značí se  $d$ ) a jejich disperzity ( $D = d^{-1}$ ):

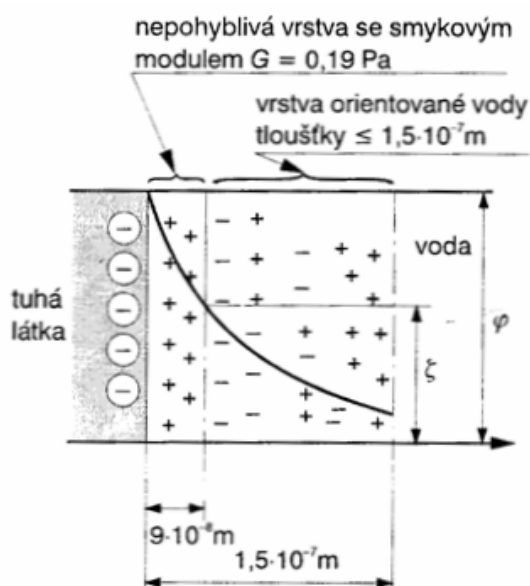
- mechanické síly působí při velikosti částic  $d > 1\text{ mm}$ ,
- kapilární síly zapřičiňují soudržnost v rozmezí velikosti částic od  $10^{-3}$  do  $10^{-4}\text{ m}$ , dalo by se říci, že kapilární síly jsou v podstatě povrchovým napětím, které působí v rovině povrchu vždy takovým směrem, že klade odpor všem snahám zvětšit plochu povrchu,
- největší flokulaci (pojem vysvětlen výše, podkapitola 2.1.4) mají částice velikosti od  $10^{-4}$  do  $2 \cdot 10^{-7}\text{ m}$ . Tyto částice ovlivňují soudržnost suspenze v největší míře,
- koloidy; velikost  $d < 2 \cdot 10^{-7}\text{ m}$ , se nejvíce uplatňují při zvyšování fluidity, čili tekutosti suspenze. [2,4]

## 2.1.5 Elektrostatické síly

Elektrostatické síly chemických látek v kapalném prostředí vysvětlují chování některých přísad. Především těch přísad, jež snižují viskozitu cementové suspenze. Elektrická orientace (dipólový moment molekuly vody) a celkový tlak vody vzniká v zóně působení molekulárních sil. Tato skutečnost vede k tomu, že voda v adsorbované obálce se stává nepohyblivou a přejímá některé vlastnosti tuhé látky, jakými jsou pružnost, pevnost a snížený bod tání.

S rostoucí vzdáleností od povrchu tuhé látky se snižuje působení molekulárních sil. Tloušťka vrstvy orientovaných molekul vody, která ztrácí vlastnosti kapalin, bývá v průměru  $0,15\ \mu\text{m}$ . Ve vrstvě orientované vody vzniká  $\varphi$ -potenciál (termodynamický, úplný potenciál). V difúzní dvojvrstvě potom vzniká elektrokinetický  $\zeta$ -potenciál, jež významně ovlivňuje stabilitu koloidů (obr. 1).

[2,4]



Obr. 1. Schéma elektrické dvojvrstvy na povrchu tuhé látky. [4]

$\varphi$  – úplný termodynamický potenciál,  
 $\zeta$  – potenciál (zeta-potenciál).



Hodnota zeta-potenciálu ( $\zeta$ -potenciálu) závisí na charakteru tuhé částice a na vlastnostech kapaliny – vody. Na povrchu tuhých látek se adsorbují ionty  $\text{Ca}^{2+}$  a tím se vytváří elektrický náboj a potažmo se tak formuje dvojvrstva s elektorkinetickým  $\zeta$ -potenciálem. Samotný  $\zeta$ -potenciál je důsledkem adsorpce a chemisorpce na tuhých částicích. Vytváří se tak záporný náboj, jež je příčinou odpuzování částic. Na obr. 2 jsou zachyceny lamely hexagonálního Ca-aluminátu monosulfátu a jehlice ettringitu. Na jehlicích ettringitu právě dochází k adsorpci a zvyšování  $\zeta$ -potenciálu při zvyšující se koncentraci adsorbentu. V tomto případě je adsorbentem Na-lignosulfonát a naftalen formaldehydový kondenzát.

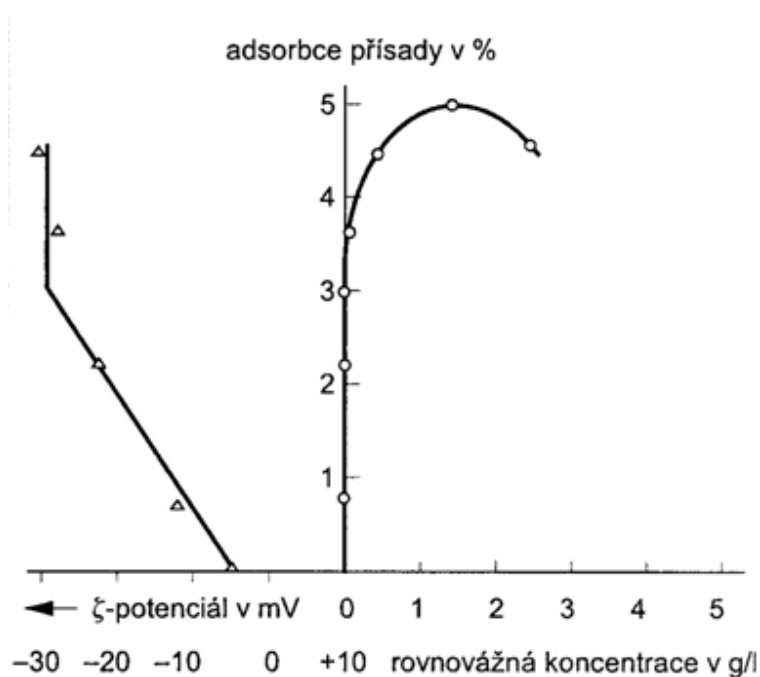
[2, 4]



Obr. 2. Lamely hexagonálních krystalů monosulfátu Ca-aluminátu a jehličkovitých krystalů ettringitu [4]

(zvětšeno 8000 krát)

Částice se odpuzují tím více, čím je mocnější (větší) solvovaná obálka. Čím větší je solvovaná obálka, tím větší je i hodnota  $\zeta$ -potenciálu. Přísady dokáží zvýšit  $\zeta$ -potenciál na hodnotu -20 až -40 mV. Naopak jestliže je  $\zeta$ -potenciál nízký nebo pokud je solvatačná obálka malá, jednotlivá zrna, částice se přitahují. Mají-li částice opačné náboje, dochází pak ke koagulaci (flokulaci), jež zapříčiňuje zvýšení viskozity suspenze. Flokulaci je možné snížit zvětšením solvované obálky nebo částečnou neutralizací povrchového náboje. [4]



Obr. 3. Adsorpční isoterma a  $\zeta$ -potenciál Na-lignosulfonátu na povrchu monosulfátu Ca-aluminátu [4]

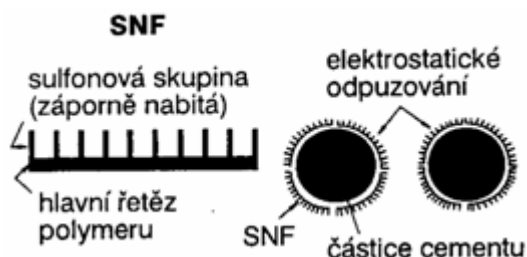
Plastifikační přísady, potažmo jejich elektrostatické chování však nevysvětluje fyzikálně chemické působení nových typů superplastifikátorů.

Superplastifikátory na bázi akrylátových polymerů vykazují relativně malý  $\zeta$ -potenciál, přesto vyšší podíl adsorpce polymeru na povrchu zrn cementu.

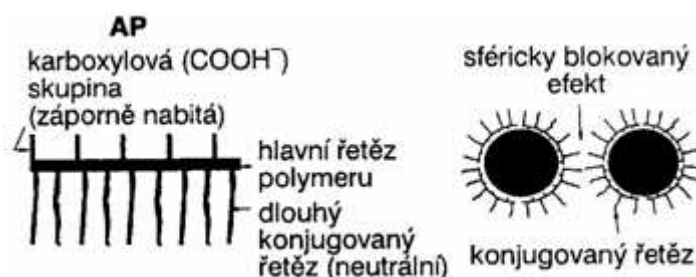
Příčinou a zároveň i vysvětlením může být rozdílná struktura makromolekuly, která způsobuje oddalování částic cementu.

Například sulfonované naftalenformaldehydové deriváty (SNF) vytvářejí, respektive využívají principu elektrostatického pole.

Naproti tomu akrylátový polymer (AP) disperguje (oddaluje) částice svým dlouhým konjugovaným řetězcem. [2,4]



Obr. 4. Schématická struktura makromolekul sulfonovaných naftalenformaldehydových derivátů (SNF) a jejich adsorpce na povrchu zrn cementu. [4]



Obr. 5. Schématická struktura makromolekul akrylátového polymeru (AP) a jeho adsorpce na povrchu zrn cementu. [4]

Akrylátový polymer řadíme do skupiny polykarboxylátů (PC). Jinak řečeno jsou to polymery s karboxylovou skupinou. Tato aniontová skupina  $-\text{COOH}^-$  se adsorbuje na povrchu částic a reaguje s kationty na povrchu ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a jinými). Vytváří se tak komplexní sloučeniny. Postranní řetězce jsou orientovány do vodného roztoku a vytváří tak prostorovou překážku a blokaci mezi jednotlivými zrny cementu. Tento jev se nazývá sférické bránění, jinak známé jako sféricky blokovaný efekt. [2, 3, 6]

## 2.1.6 Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky, někdy označované jako tenzidy, snižují povrchové napětí vody. Tenzid je organická látka, která je schopna se hromadit již při nízké koncentraci na fázovém rozhraní a tím snižovat mezifázovou energii soustavy. [7]

Voda má při 20 °C povrchové napětí 72,8 mN.m<sup>-1</sup>.

Cementová suspenze má při 20 °C povrchové napětí 60-70 mN.m<sup>-1</sup>.

Cem. suspenze s plastifikátorem má při 20 °C povrchové napětí 50-57 mN.m<sup>-1</sup>.

Cem. suspenze se superplastifikátorem má při 20 °C povrchové napětí pouhých 40 mN.m<sup>-1</sup>.

Povrchově aktivní látky jsou chemické sloučeniny, u kterých je jejich molekula tvořena dvěma částmi. Polární, hydrofilní částí (–COOH, –SO<sub>3</sub>H, –NH<sub>2</sub>). A dále pak hydrofobní, nepolární částí. Ta je jinak označována také jako lipofilní část. Je tvořena alifatickým uhlíkatým řetězcem s 10 až 18 atomy uhlíku.

Poznámka:

Výraz alifatický se užívá pro označení nasycených i nenasycených uhlovodíků s necyklickými řetězci. Řetězce pak mohou být větvené nebo nevětvené, v každém případě nejsou aromatické, tedy nemají cyklickou molekulu. Alifatické sloučeniny mohou kromě uhlíku obsahovat prvky jako dusík, vodík, kyslík, síru nebo halogeny. Alifatické uhlovodíky jsou pak alifatické (tedy nearomatické) sloučeniny tvořené pouze atomy uhlíku a vodíku. Mohou být nasycené (alkany; vazba jednoduchá) nebo i nenasycené (alkeny s dvojnou vazbou, popřípadě alkyny s vazbou trojnou).

Tenzidy se hodnotí hydrofilní–lipofilní rovnováhou. Tato rovnováha se vyjadřuje poměrem polární (hydrofilní) části k lipofilní (hydrofobní, nepolární) části.

Označuje se HLB a nabývá hodnot od 1 do 40 v závislosti na disperzitě sloučeniny ve vodě.. Podle HLB se dělí povrchově aktivní látky na:

- málo dispergované – převážně hydrofobní, HLB od 1 do 4,
- látky dobře dispergované – HLB od 9 do 12,
- a na látky velmi dispergované – tvoří ve vodě téměř čirý roztok a jejich HLB > 12.

Zvláštností tenzidů je jejich schopnost adsorpce na povrchu tuhých látek.

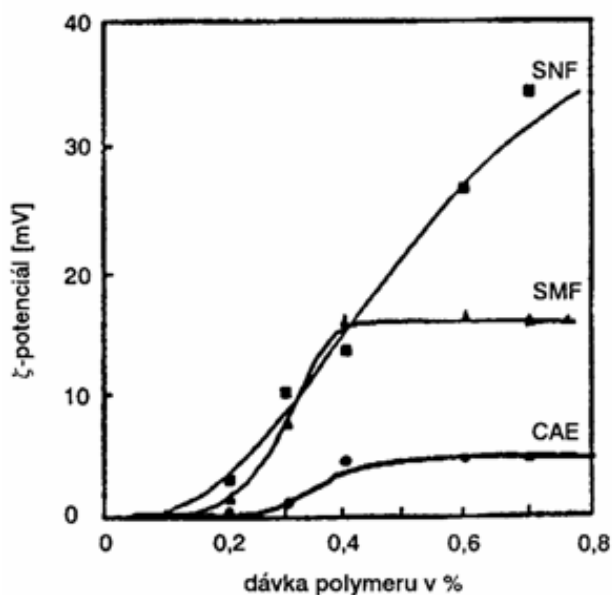
Vytváří tak pak prostorovou koagulační strukturu. [1,2]

Tenzidy s nízkým HLB mají tendenci se adsorbovat na povrchu zrn cementu tak, že hydrofilní polární skupiny se mechanismem chemisorpce vážou na povrch tuhé látky. Naopak hydrofobní, nepolární uhlíkaté řetězce zaujímají orientaci směrem do kapaliny. Molekuly tenzidu se ukládají ve vícero vrstvách s řetězcem ve směru normály k povrchu. Jejich hydrofilní část vytváří silové pole, které ve vzdálenějších vrstvách od povrchu tuhé fáze slábne. Působí-li vnější síly obálka uhlíkatých řetězců usnadňuje vzájemný pohyb zrn cementu. Pokud vnější síly nepůsobí, pak metylové skupiny v řetězci brání sedimentaci zrn cementu. Hydrofobní přísady poněkud podněcují flokulaci. Zároveň však suspenzi provzdušňují, neboť do suspenze zavádí vzduchové póry. Ty se přimykají k povrchu cementových zrn a tím suspenzi stabilizují. Předávkování hydrofobních látek může vyústit v retardaci hydratace (zpomalení hydratačního procesu), protože adsorbovaná vrstva omezuje přístup vody k cementu.

Sloučeniny s hydrofilní-lipofilní rovnováhou od 9 do 12 mají charakter hydrofilní přísady. Jejich adsorpce na povrchu tuhé látky vede ke změně  $\zeta$ -potenciálu. Tato změna  $\zeta$ -potenciálu způsobuje deflokulaci (peptizaci). Dochází pak k destabilizaci cementové suspenze nebo ke snížení výšky elevace vody v kapilárách. Sloučeniny s touto povahou zvyšují solvataci částic cementu, dále snižují viskozitu suspenze, ale rovněž vnášejí do suspenze vzduchové póry, které se ovšem snadno vytěsňují. Dispergace a dostatečná solvatace zrn cementu zvyšuje pohyblivost celé suspenze i čerstvého betonu. [4]

Látky velmi dispergované ( $HLB > 12$ ) jsou povětšinou aniontové, povrchově aktivní látky, koloidních rozměrů (molekulová hmotnost přibližně  $10^4$ ). Vyznačují se velkým počtem polárních skupin v řetězci. Tyto látky mají vysoký dispergační účinek. Zvyšují mocnost (tloušťku) solvatační obálky přibližně na  $4 \cdot 10^{-8}$  m. Tato skutečnost je příčinou odpuzování tuhých částic a zároveň vysokého účinku dispergace. Při vyšším vodním součiniteli je však také příčinou sedimentace, která je nežádoucí. [4]

Názornou ukázkou může být vyobrazení změny  $\zeta$ -potenciálu při různých dávkách plastifikačních přísad (Obr. 6).



Obr. 6. Závislost  $\zeta$ -potenciálu cementového tmelu na dávce superplastifikátoru (Malhotra). [4]

SNF – sulfonaftalenformaldehyd,  
 SMF – sulfomelaminformaldehyd,  
 CAE – polyakrylátester

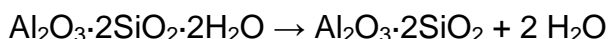
## 2.1.7 Kritická koncentrace přísady

O kritické koncentraci hovoříme v okamžiku, kdy nastává patřičná změna chování suspenze. K dispergaci dochází při nižších koncentracích přísad. Naopak po překročení kritické koncentrace, začnou molekuly agregovat v micely a tím se prakticky stávají neúčinnými. Neexistuje konkrétní hodnota kritické koncentrace. Vyjadřuje se z pravidla intervalem. Kritická koncentrace je pro každou látku odlišná. Pohybuje se v rozmezí od 0,01 do 5,6 g.l<sup>-1</sup>. Kdybychom chtěli vztáhnout tyto hodnoty na cementovou suspenzi a čerstvý beton o vodním součiniteli  $w = 0,5$ , za předpokladu 20 % obsahu sušiny v přísadě, byl by interval kritické hodnoty (vztaženo na hmotnost cementu) přibližně 0,025 až 1,4 %. [2]

## 2.2 Metakaolin

### 2.2.1 Úvod, popis, vlastnosti

Metakaolin se připravuje z jílové suroviny kaolinu. Kaolin je tvořen převážně jílovým minerálem kaolinitem  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , který se při výpalu na  $600^\circ\text{C}$  převádí na bezvodý metakaolinit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . [8, 12, 13]



Metakaolin je materiál s pucolánovou aktivitou. Mimo to ho lze využít i jinak v rozličných průmyslových oborech. Je žáruvzdorný, chemicky a tepelně odolný a reaktivní například při výpalu v silikátových směsích. Slouží také jako aktivní plnidlo a pojivo při lisování, jako barevný pigment, jako regulátor reologických a licích vlastností keramických a jiných směsí, má pseudoplastické vlastnosti, má silně porézní strukturu s možností využití jako aktivního nosiče účinných látek a sloučenin, jako zdroj sloučenin hliníku apod.

Výhodně upotřebitelné přitom mohou být i méně reaktivní metakaoliny, často s určitou dominantní vlastností, která určuje jeho aplikaci (např. vysoká bělost, vysoký obsah jemných částic, nízká nebo naopak vysoká abrazivita, vysoký obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vysoký obsah zmagnetizovaných součástí, vysoký nebo nízký obsah barvicích oxidů, vysoký obsah muskovitu, výhodná zrnitost, chemická odolnost, tepelná vodivost apod.). Metakaoliny jsou v neposlední řadě ekologicky nezávadné s nízkým obsahem škodlivin a těžkých kovů a po aktivaci slouží jako sorpční materiály právě různých nebezpečných a závadných látek. [9]

### 2.2.2 Suroviny

Surovinové zdroje pro výrobu metakaolinů různých kvalitativních vlastností jsou v České republice poměrně široké. V současnosti jsou v komerčních metakaolinech využívány plavené a jemně tříděné kaoliny, popřípadě i upravené jílovce (metalupky). V nejbližší době spolu s razantním snižováním výrobních nákladů lze očekávat větší využití jemnozrnných surových kaolinů s



vysokým výplavem, kaolinitických pórovinových a vazných jíílů, směsí kaolinitických surovin a podobně. [9]

### 2.2.3 Technologie výroby a úpravy vlastností metakaolinu

V České republice se průmyslově vyrábí metakaolin, popřípadě metalupek výhradně suchou cestou, kterou popisují následující kroky: zpracování vhodné kaolinitické suroviny (plavením a tříděním nebo pouze drcením a sušením) → kalcinace v teplotním agregátu (výpal na příslušnou teplotu po určenou dobu) → ochlazení produktu → mletí (nebo ultra jemné mletí ) a následné třídění. Výrobek je pak opatřen technickým listem, který obsahuje základní mineralogické, chemické a zrnitostní složení a další smluvní parametry (například sypanou hmotnost, vlhkost, bělost, olejové číslo, míru rozprostření (rozlití) a podobně).

Za posledních osm let ověřoval pan Ing. František Ptíčen i jiné způsoby přípravy metakaolinu. Kupříkladu výpal práškového vzorku ve speciálních kontinuálních pecích a hlavně se stal propagátorem mokrého způsobu přípravy metakaolinu, včetně ověřování směsí tekutého metakaolinu v plaveném kaolinu. Přitom každý ze způsobu přípravy metakaolinu přináší určité výhody a nevýhody. Tak například suchý způsob výroby metakaolinů umožňuje standardní postup získávání různě jemně a ultra jemně mletých a tříděných produktů, s potenciální elegancí využití prachovitého podílu a úletů a podobně. Produkty je možné dobře balit, skladovat a expedovat. Metakaolin získaný v husté suspenzi zase umožňuje celou škálu technologických úprav a přípravu výstupních produktů (například mechanicko-chemickou aktivaci, třídění na hydrocyklónu, možnost přípravy metakaolinového granulátu, keramického, popř. i papírenského plnicího kaolinu s uplatněním regulovaného množství vhodného metakaolinu a podobně). Zrnitostně, mineralogicky a chemicky upravený metakaolin udílí plavenému kaolinu zajímavé technologické vlastnosti, například umožňuje korigovat jeho licí a reologické vlastnosti, rychlost tvorby střepe, plasticitu, smrštění sušením, kladně působí ve směsi při výpalu (tvorba mullitu, pevnost

po výpalu, rychlost výpalu) a podobně. Tekutý metakaolin ve formě takzvaného pudinku lépe a rychleji smáčí povrch kameniva v betonové či omítkové směsi, umožňuje využití doby skladování pro zlepšení jeho vlastností (latentní aktivace v čase s dobou skladování [10] a tak dále.

Metakaolin nachází různé využití v průmyslu, přičemž záleží na kvalitativních vlastnostech a dané aplikaci. Využívá se ve stavebním průmyslu (beton, omítky atd.), ale hraje velmi důležitou roli i v průmyslu plnidel (požadavek na velkou čistotu – nejnížší obsahy barvicích oxidů), v žáruvzdorných směsích, v keramice a porcelánu, v čistých (bílých) stavebních směsích (např. tmely, spárovací směsi atd.) apod.

Základním kritériem zůstává co možná nejvyšší obsah kaolinitu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 38–45 hm. % po vyžihání), ale dále se již komerční metakaoliny liší chemicky poměrně výrazně. V oblast bílých plnidel jsou požadavky na velkou čistotu – nejnížší obsahy barvicích oxidů, nízkou abrazivitu mletých produktů, vysokou bělost R 457 nm, jas, světlost, stabilní sytost a odstín barvy apod. Zpravidla je pro výrobu preferován nízký obsah biotitické slídy na úkor čistého křemene. Ačkoliv metakaolin se zbytkovým nezreagovaným kaolinitem či se zvýšeným podílem jemného křemene má sníženou reaktivitu, může plnit funkci pseudoplastifikátoru ve stavebních směsích.

Pro stavební průmysl se využívají různě barevné metakaoliny a metalupky (např. bílé, světle krémové, růžové, nažloutlé až šedočerné) s obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nejčastěji od cca 35 hm. % po vyžihání až po cca 42 hm. %, s poměrně zvýšeným obsahem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (cca 0,7 hm.% až 2,5 hm. % po vyžihání).

V úrovni úpravy technologických vlastností komerčních metakaolinů je granulometrické složení jedním z nejdůležitějších parametrů. Metakaoliny mají zpravidla velmi jemnozrnnou strukturu; střední zrno kolem 4 mikrometrů v zrnitostní frakci do cca 10 až 20  $\mu\text{m}$ . Výjimečně byly na trhu dostupné i mikroskopicky hrubší metakaoliny se středním zrnem kolem 6 až 8  $\mu\text{m}$ . S jemností třídění však klesá nevýhodně výkon třídícího zařízení.

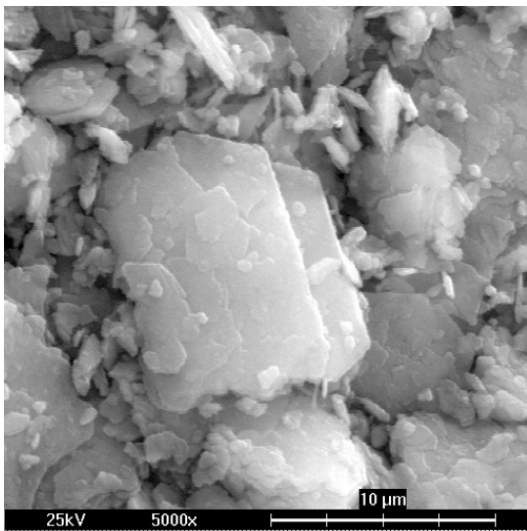
Granulometrické složení metakaolinů má souvislost například s reologickými vlastnostmi (hrubší systémy, resp. jemnozrnné metakaoliny s vyšším obsahem hrubších částic. Slibné jsou v tomto směru předběžné výsledky tzv. metakaolinů se zvýšenou porozitou v zrnitostní frakci například cca 0,02–1,0 mm, popř. 0,1–1,0 mm. Se zrnitostí práškového metakaolinu souvisí i chemická úprava povrchu částic s cílem snížení jeho nasákavosti (otevřené pórovitosti). [9]

## 2.2.4 Struktura metakaolinu

Kaolin je nejvíce zastoupený v jílových minerálech. Základní stavební jednotkou struktury jílových minerálů jsou křemíkové tetraedry a hliníkové oktaedry. Kaolín je za normálních podmínek chemicky stabilní. Měrný povrch čistého kaolínu je cca 15 000 m<sup>2</sup>.kg<sup>-1</sup> (metoda N<sub>2</sub> BET). [11]

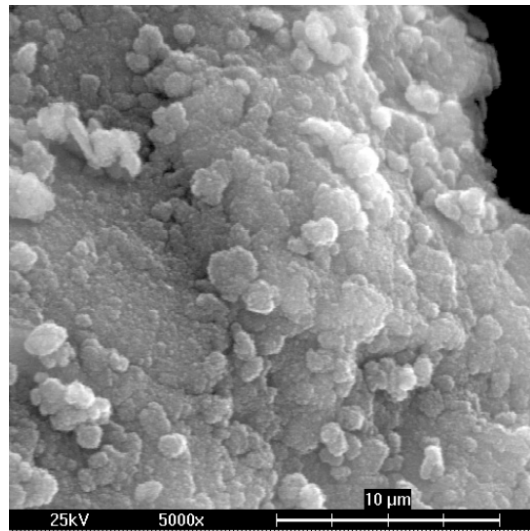
Při procesu výpalu nad 600°C dochází k odstranění vody z krystalové mřížky kaolinitu. Odvodnění je spojeno s vývinem páry, která způsobí, že metakaolin má silně porézní strukturu. [8, 12, 13].

Po zahřátí na 700°C kaolin ztrácí až 14% hydroxylové vody a tím dochází k přeměně na metakaolin, kdy se původně vrstevnaté upořádání mění na amorfni formu (rentgenová difrakce). Amorfni forma způsobuje vysokou reaktivitu, na kterou má také vliv jeho zrnitost a teplota výpalu metakaolinu. Další důležitá změna struktury je, že velká část hliníku přechází na tetraedrální koordinaci, což je nejvíce patrné ze spektroskopie. Právě existence charakteristického čtyřbokého AlO<sub>4</sub> je důkaz vytvoření metakaolinu. Čtyřboký Al hraje důležitou roli v pucolánových reakcích metakaolinu. Nad cca 800°C se kaolín začíná měnit na relativně netečné keramické materiály jako korund, křemen a mullit. [11]



Obr. 7  
Mikrostruktura metakaolinu K05  
elektronovým rastrovacím  
mikroskopem [8]

(zvětšení 5000x)



Obr. 8  
Mikrostruktura metakaolinu MK40  
elektronovým rastrovacím  
mikroskopem [8]

(zvětšení 5000x)

## 2.2.5 Pucolánová reakce metakaolinu

Metakaolin reaguje s vodnými alkáliemi za vzniku různých druhů produktů v závislosti na přítomnosti ostatních aniontů a kationtů, koncentraci reagujících složek, teplotě atd. Když je metakaolin používán pro jeho pucolánové vlastnosti, hydratační produkty jsou nanokrystaly. Mohou mít vrstvené nebo trojrozměrné struktury. Rozlišují se tři typy pucolánových reakcí metakolinu:

- s alkalickým kovem hydroxylové skupiny a rozpustnými alkalickými kovovými křemičitany
- s  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- s produkty hydratace portlandského cementu [11]

## 2.2.6 Účinek metakaolinu na základní vlastnosti betonů s portlandským cementem (PC)

Zatvrdlá pasta objemově obsahuje asi 20% CH, 30% pórů (naplněných vzduchem nebo kapalinou) a 50% hydratačních fází cementu. Metakaolin reaguje s celou nebo jen s částí CH fáze za vzniku nových hydratačních fází. Takto se potom mění pórová struktura. Tento jev je zvláště důležitý na styku fází. Dále se modifikuje složení a struktura gelových fází. Z tohoto důvodu může metakaolin (jako pucolán) výrazně měnit strukturní a mechanické vlastnosti cementových past a betonů. Metakaolin zvyšuje pevnost v tlaku, potažmo může nahradit část cementu při zachování pevnosti v tlaku, a to zejména z důvodu změny struktury na rozhraní složek a zvýšení pevnosti vazby kamenivo/cementová pasta. Metakaolin také mírně zvyšuje pevnost v tahu za ohybu. Přišlo se také na to, že snižuje pH pórové vody (Coleman, 1997) ve ztvrdlé cementové pastě a zlepšuje chloridovou difúzi a vodotěsnost. Dále je prokázáno (Coleman, Page, 1997), že metakaolin (oproti jiným pucolánům) nepatrně zvyšuje Cl/OH procento rozpuštěných iontů v pórové vodě. [11]

Metakaolin používaný při laboratorním výzkumu jako část náhrady cementu v cementové maltě s sebou přináší následující pozitiva:

- dochází ke „zjemnění“ pórové struktury cementového tmele a následně cementového kamene, a tím k celkovému snížení propustnosti betonu,
- nižší propustnost cementového kamene se podílí na zvýšení odolnosti proti pronikání a působení agresivních roztoků (chloridů a síranů) a na celkovém zlepšení trvanlivosti betonu,
- použitím metakaolínu lze docílit podstatného zvýšení pevnosti betonu a maltovin v prostém tlaku, které je srovnatelné s účinky mikrosiliky,
- použitím metakaolínu lze docílit snížení tvorby primárních i sekundárních výkvětů betonu, ovšem v závislosti na chemickém složení použitého superplastifikátoru,
- přítomnost metakaolínu vede k redukci možných objemových expanzí v důsledku alkalicko-křemičité reakce kameniva. [14]

## **2.2.7 Metakaolin jako alternativní silikátová příměs ve vztahu k obsahu hydroxidu vápenatého v betonu**

### **2.3.7.1 Úvod, podstata problematiky**

Obsah hydroxidu vápenatého v cementovém tmelu v betonu je důležitý pro stabilitu ochranné oxidické vrstvy na ocelové výztuži. Každá z použitých pucolánově nebo hydraulicky reagujících látek má jinou reakční aktivitu a spotřebuje pro dané množství příměsi jiné množství hydroxidu.

Reaktivita alternativní silikátové příměsi se určí přes stanovení volného hydroxidu vápenatého. Směsi připraveny z portlandského cementu CEM I 42,5 a se stoupajícího množství příměsí metakaolinu Mefisto K05, vysokopecní granulované strusky, popílku z Elektrárny Dětmárovice a z Elektrárny Chvaletice.

Z experimentů vyplývá, že metakaolin je nejreaktivnější, jelikož způsobuje nejprogresivnější úbytek hydroxidu vápenatého. Naopak nejmenší úbytek je pak zaznamenán u přídavku jemně mleté vysokopecní granulované strusky. Mezi oběma použitými popílkami z vysokoteplotního spalování je malý rozdíl ve spotřebě hydroxidu vápenatého při pucolánové reakci.

### **2.3.7.2 Metodika, koncepční přístup**

Silikátové materiály, které tvoří s hydroxidem vápenatým pojivo lze rozdělit na dvě základní skupiny:

- pucolánově reagující

Pucolánově reagující materiály jsou takové, které neobsahují žádné vápenaté ionty nebo jich obsahují jen nepatrné množství. Tyto látky s vodou nereagují. K reakci potřebují vysoce zásadité prostředí, které může být vytvořeno přítomností např. hydroxidu vápenatého.

- a hydraulicky reagující

Hydraulické materiály obsahují vápenaté sloučeniny, které mohou v některých případech reagovat s vodou bez příměsí zásaditých sloučenin. Jejich reaktivita s vodou je odvislá od mineralogického a chemického složení.

Pucolánová aktivita zahrnuje všechny reakce mezi pucolánem, hydroxidem vápenatým a vodou. Na reakci má vliv aktivita pucolánu, obsah aktivních složek, poměr hydroxid vápenatý/pucolán, množství vody, teplota a doba ošetření. Obecně lze tvrdit, že stoupající teplota zvyšuje reakční rychlost na počátku reakce. Nicméně bylo zjištěno, že po 6 dnech již není výrazný rozdíl mezi spotřebovaným hydroxidem vápenatým u vzorku, kde reakce probíhala při teplotě 30 °C a při teplotě 70 °C.

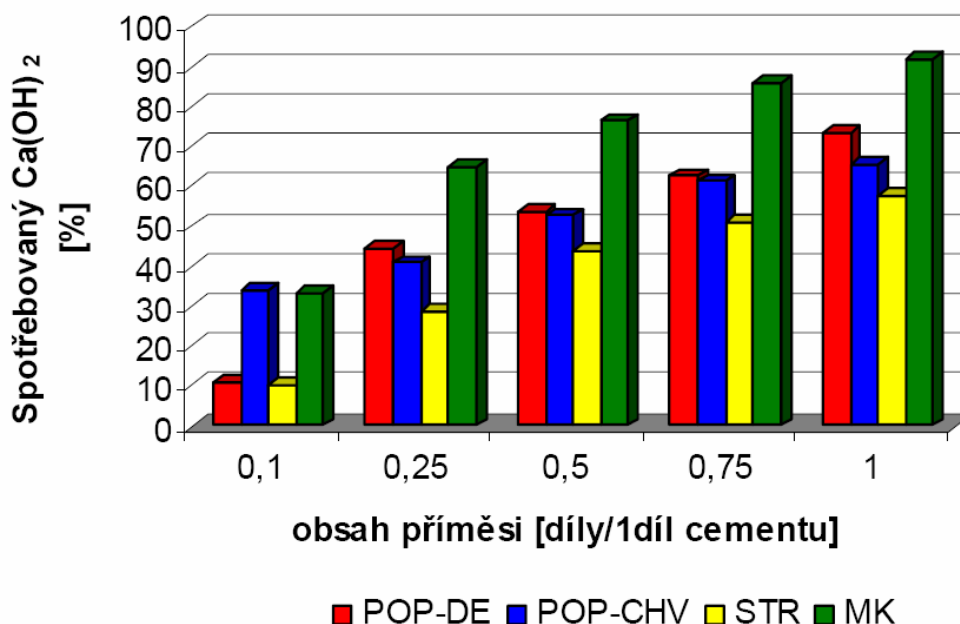
Pucolány reagují s nasyceným roztokem hydroxidu vápenatého za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých (CSH gelů) a hexagonálních hlinitanů  $C_4AH_{13}$ . Podobné výsledky byly obdrženy reakcí zeolitických sloučenin s hydroxidem vápenatým. Dalšími produkty pucolánové reakce mohou být rovněž  $C_3AH_6$ ,  $C_3AS_2H_2$ ,  $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$  a  $C_2ASH_8$  (Jambor 1963).

Obsah hydroxidu vápenatého se zvyšuje s probíhající hydratací silikátových slínekových minerálů. Za 28 dnů obsahuje pasta 24 %  $Ca(OH)_2$  vztaženo k hmotnosti cementu. Je-li ve směsi přítomen pucolán, pak dochází ke spotřebě vznikajícího hydroxidu vápenatého. [15]

#### **2.3.7.3 Výsledky řešení**

K přípravě past byl použit portlandský cement CEM 42,5 R z Cementárny Mokrá (REF), popílek ze spalování hnědého uhlí z Elektrárny Chvaletice (POP-CH), popílek ze spalování černého uhlí z Elektrárny Dětmarovice (POPDE), metakaolin MEFISTO K05 z ČLUZ, a.s., Nové Strašecí (MK) a vysokopecní granulovaná struska z Arcelormittal Ostrava, která byla mleta v Kotouč Štramberk, a.s. (STR). Směsi pro zkoušení reaktivity pucolánových a hydraulických příměsí byly připraveny se stoupajícím množstvím příměsí 0,10, 0,25, 0,50, 0,75 a 1 díl na 1 díl cementu. Obsah vody pak odpovídal poměru  $v/c = 0,5$ . Hydroxid vápenatý byl stanoven ve výluhu z cementové pasty sacharátovou metodou po 90 dnech ošetřování vzorků ve vodě.

Metakaolin se zdá být neúčinnější pucolánovou příměsí, protože spotřebuje ze všech sledovaných příměsí nejvíce hydroxidu vápenatého. Při poměru metakaolin/cement 1:1 spotřeba dosahuje 91,9 % původně přítomného  $\text{Ca(OH)}_2$ . Vysokopecní granulovaná struska je latentně hydraulická pojivo, které obsahuje vápník. K reakci, která vede k vytvoření pevné struktury tím pádem spotřebuje nejméně  $\text{Ca(OH)}_2$ . Směs v hmotnostním poměru struska/cement = 1:1 spotřebovala 57,7 % hydroxidu vápenatého. Výsledky stanovení zbytkového hydroxidu vápenatého zatvrdlé pasty s popílkou z vysokoteplotního spalování ukazují na velmi blízké hodnoty u obou past. Popílek POP-DE spotřebuje v koncentraci 0,1 dílu popílku na 1 díl cementu překvapivě méně  $\text{Ca(OH)}_2$  než POP-CH. Vyšší koncentrace ukazují mírně vyšší spotřebu  $\text{Ca(OH)}_2$  u popílku POP-DE, což je v souladu s jeho vyšší reaktivitou. Pro poměr POP-CH/cement = 1:1 se spotřebovalo 65,7 %  $\text{Ca(OH)}_2$  původně přítomného ve směsi a pro POP-DE/cement = 1:1 73,1 %  $\text{Ca(OH)}_2$ , což naznačuje relativně vysokou účinnost pucolánové reakce.



Obr. 9 Množství  $\text{Ca(OH)}_2$  spotřebované při pucolánové reakci vztaženo na celkový obsah  $\text{Ca(OH)}_2$  vzniklý při hydrataci cementu. [15]



Snížení obsahu hydroxidu vápenatého vede především ke snížení hodnoty pH v pórovém roztoku. V případě betonu s ocelovou výztuží, přítomné  $\text{OH}^-$  pasivují povrch oceli a brání tak případné korozi. Při snížení obsahu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v pojivu dochází k depasivaci výztuže, což může vést za vhodných podmínek ke korozi a snížení životnosti železobetonové konstrukce.

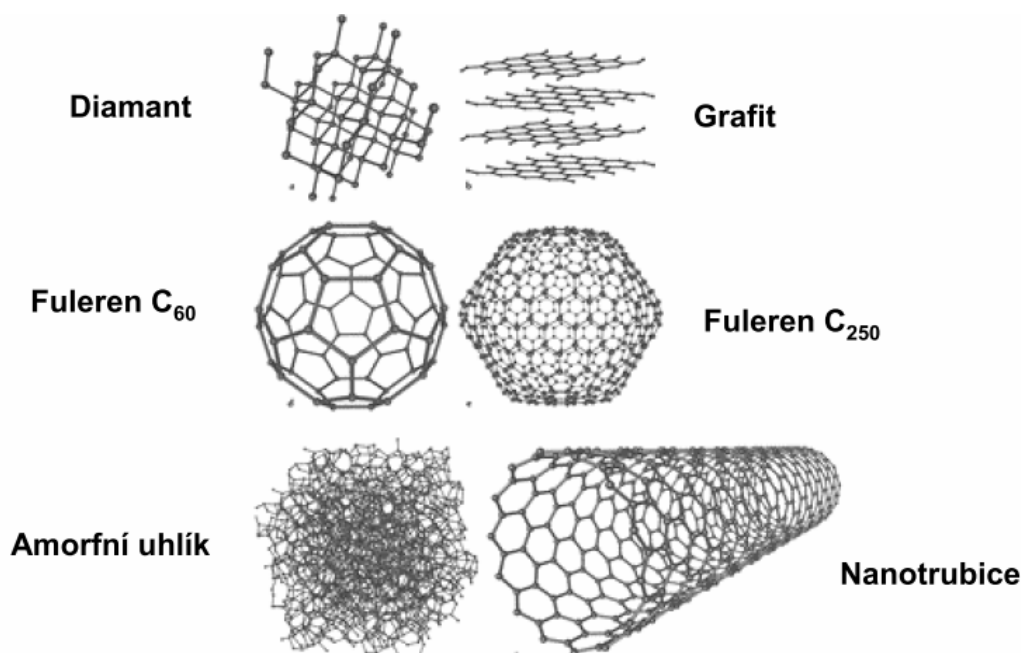
Naproti tomu na odolnost proti chemické korozi pojiva má snížení obsahu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pozitivní vliv, jelikož většina korozivních látek přednostně reaguje s  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  za tvorby nepojivých rozpustných sloučen. V tomto ohledu se jako nejpříznivější jeví využití metakaolinu jako alternativní příměsi a naopak pro železobetonové konstrukce je vhodnější použití strusky. Toto zjištění však nelze zcela zobecnit, neboť při korozi hrají roli i další faktory, především velikost a konektivita pórů, relativní vlhkost a difúze korozivních látek. [15]

## 2.3 Uhlíkové nanotrubičky (CNT)

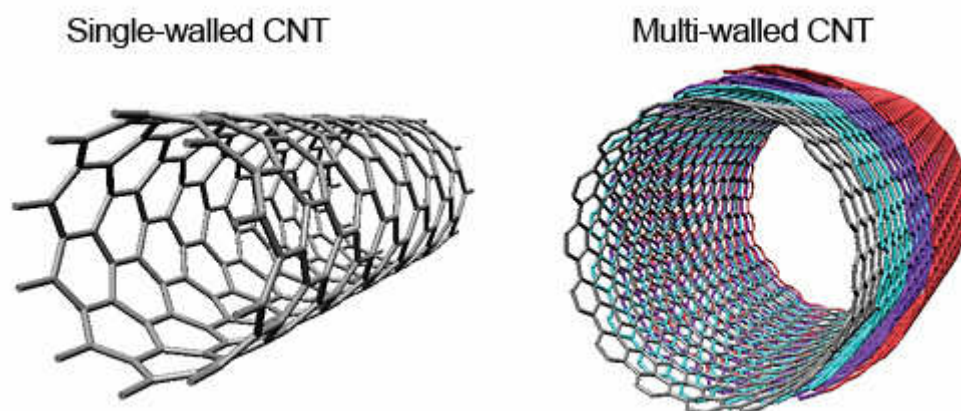
### 2.3.1 Co je CNTs, jak to vypadá

Názvosloví, zkratky, význam:

NT	→	Nanotube	→	Nanotrubička
CNTs	→	CARBON NANOTUBES	→	Uhlíkové nanotrubičky
SWNTs	→	Single-walled nanotubes	→	Jednostěnné nanotrubičky
MWNTs	→	Multi-walled nanotubes	→	Mnohostěnné nanotrubičky



Obr. 10. Formy uhlíkových materiálů [16]



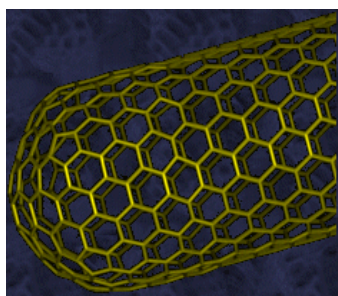
Obr. 11. Vyobrazení jednostěnné a mnohostěnné nanotrubičky [17]

Poznámka:

Otvírání uhlíkových nanotubic

Nezávisle na metodě výroby mají SWNTs velký poměr stran ( $10^3 - 10^4$ ) a uzavřené konce. Otevření konců není nutné, avšak nabízí celou řadu výhod (kanálky pro tok tekutin s nízkým povrchovým napětím; molekulární separátory, detektory molekul atd.).

Aby se mohl vnitřní prostor něčím naplnit, CNT se musí otevřít. Nejjednodušší a nejobvyklejší metoda otvírání CNTs je jejich oxidace. Pro oxidaci se používá například koncentrovaná  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ultrazvuk, mikrovlny atd. Oxidace zpravidla nevede jen k otevření konců, ale i k redukci délky a průměru (u MWNTs) a jakoby zlámání zapletených trubic. Dlouhotrvající oxidace SWNTs vede k amorfizaci a tedy kompletní destrukci CNTs. [18]



Obr. 12. Vyobrazení SWNT (uzavřené konce nanotrubice) [19, 20]

### 2.3.2 Objev uhlíkových nanotrubiček

Velké procento akademické a populární literatury přisuzuje objev dutých trubek z uhlíku (velikostně v řádech nanometrů) panu Sumio Iijima v roce 1991. Sumio Iijima (nar. 1939) je japonský fyzik a s objevem uhlíkových nanotubic je často spojován.



Obr. 13. japonský fyzik Sumio Iijima [21]

### 2.3.3 Vlastnosti CNTs

Vlastnosti uhlíkových nanotrubic

jsou dány strukturním typem CNTs a kvalitou CNTs.

Materiál	Youngův modul pružnosti [GPa]	Pevnost v tahu [GPa]	Hustota [kg.m <sup>-3</sup> ]
SWNT	1 000	13-53	1 300
Armchair SWNT	940	30	1 330
Zigzag SWNT	940	130	1 340
Chiral SWNT	920	100	1 400
MWNT	800-900	11-150	2 600
Ocel	200	0	7 800
Epoxid	3,5	0,005	1 250
Dřevo	16	0,008	600
Tab. 2. Srovnání mechanických vlastností [18, 22, 23]			

- vysoká pevnost, příznivé mechanické vlastnosti

Youngův modul až 1 TPa. Velmi vysoká pevnost v tahu (hodnoty se různí dle příslušné literatury, avšak řádové desítky GPa).

- vysoká elektrická vodivost

Závisí na chirálním vektoru uhlíkových nanotrubic, tudíž na struktuře. Uhlíkové nanotrubice s malým průměrem se chovají buď jako polovodiče nebo jako kovy. Nejprůmějšší cesta pro elektrony je u „křesílkové“ struktury (chirální úhel = 30°) – kovová vodivost.

- vysoká tepelná odolnost

SWNTs jsou na vzduchu stabilní do 750°C (ale jen krátkodobě, při delším působení nastává degradační oxidace). V interní atmosféře (dusík, argon) jsou stabilní do 1500-1800°C, poté dochází k přetvoření na polyaromatickou pevnou látku. Pro MWNTs platí podobné hodnoty, nicméně o trochu nižší. Důvodem je snadnější přeskok mezi jednotlivými vrstvami na pevný grafit. Čím víc defektů, tím dříve začíná oxidace, tím dříve dochází k hoření. (Grafit – hodně konců – 650°C)

➤ adsorpční vlastnosti

Obecně uhlíkové materiály jsou výbornými absorbenty, jelikož snadno tvoří porézní struktury (saze, uhlíková vlákna, trubice atd.) K adsorpci pak dochází na povrch uhlíkových materiálů i mezi ně. Extrémně malé objekty se vyznačují velkým specifickým povrchem, přes který se mohou dopouštět interakcí se svým okolím. V ideálním případě je specifický povrch SWNTs ( $400\text{-}900\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) větší než specifický povrch MWNTs ( $200\text{-}400\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Zjištěno metodou B.E.T. (pro multiplýn, směs plynů, např. dusík + hélium, dusík + vodík a tak dále. Využívá se toho, že větší a těžší molekuly se vážou dříve na povrch nanotrubic a zjišťuje se kolik molekul se navázalo na povrch. 1 molekula dusíku zabírá desetiny  $\text{nm}^2$ .

➤ povrchové vlastnosti

CNTs jsou špatně dispergovatelné ve vodě a vodných roztocích (dobře pouze při vhodné povrchové modifikaci např.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ). Naopak jsou dobře dispergovatelné v organických rozpouštědlech.

➤ relativně nízká měrná hmotnost (hustota)

➤ optické vlastnosti

➤ a jiné

➤ vhodné matrice (polypropylen, polystyren, polykarbonát, fenolová pryskyřice, epoxidová pryskyřice, silikon atd.) [18, 22, 23]

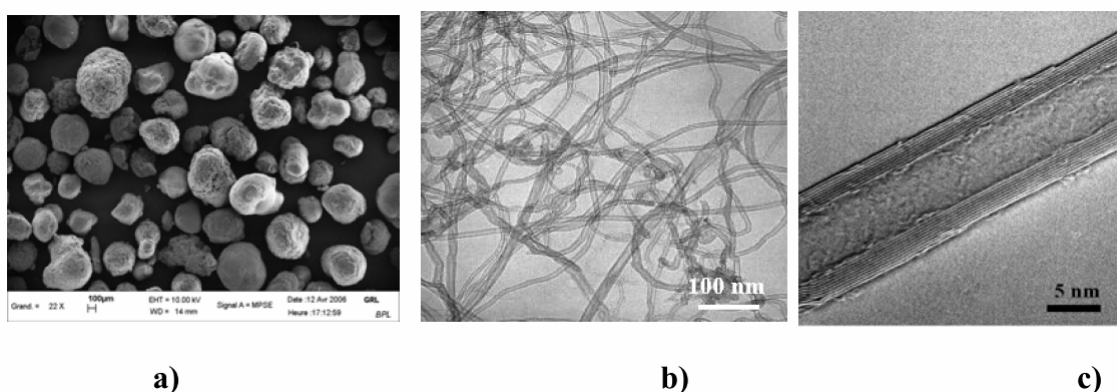
## 2.3.4 Příklady použití

CNTs (jak MWNTs tak i SWNTs) nacházejí uplatnění v kompozitních materiálech, vodných disperzích, epoxidových směsích, vodivých pastách, antistatických nátěrech, nehořlavých nátěrech (MWNTs v silikonové pryskyřici). díky svým jedinečným vlastnostem. Mimo to je lze využít i mnoha dalších rozličných oblastech. Vedle stavebního a materiálového inženýrství, je možná aplikace v textilním průmyslu, strojírenství, medicíně, chemickém průmyslu, optickém průmyslu, automobilovém, vojenském a kosmickém průmyslu, elektronice a výpočetní technice, zkrátka téměř všude.

### 2.3.5 Hlavní problém nanotrubic

Hlavním důvodem nedostatečného vlivu nanosystému na strukturu a vlastnosti modifikované cementové matrice je neúplná dispergace uhlíkových nanotrubiček.

Při syntéze, se tvoří kuličky, shluky o velikostech cca 400 až 900 um (obr. 14 a) s vysokou povrchovou energií. Jedním z hlavních cílů je rozdružit svazky a velké aglomeráty uhlíkových nanotrubiček vznikající při syntéze a zajistit jejich stabilizaci ve vodě. Rozptýlení nanotrubiček si žádá speciální technologie, aby byla dispergace účinná. Ke stabilizaci suspenzí s různými nanostrukturami se používají povrchově aktivní látky. [24]



Obr. 14: Vícevrstvé uhlíkové nanotrubice Graphistrength™:  
Zleva (a) - celkový pohled na shluky nanotrubic, (b) - uhlíkové nanotrubice uvnitř granulí, shluků, (c) - samostatná nanotrubice [24]

Existují dva způsoby, jak dispergovat syntetizované uhlíkové nanočástice. V prvním případě je zde možnost pracovat s povrchem nanočástic. Například přidáním povrchově aktivní látky nebo další povrchovou úpravou.

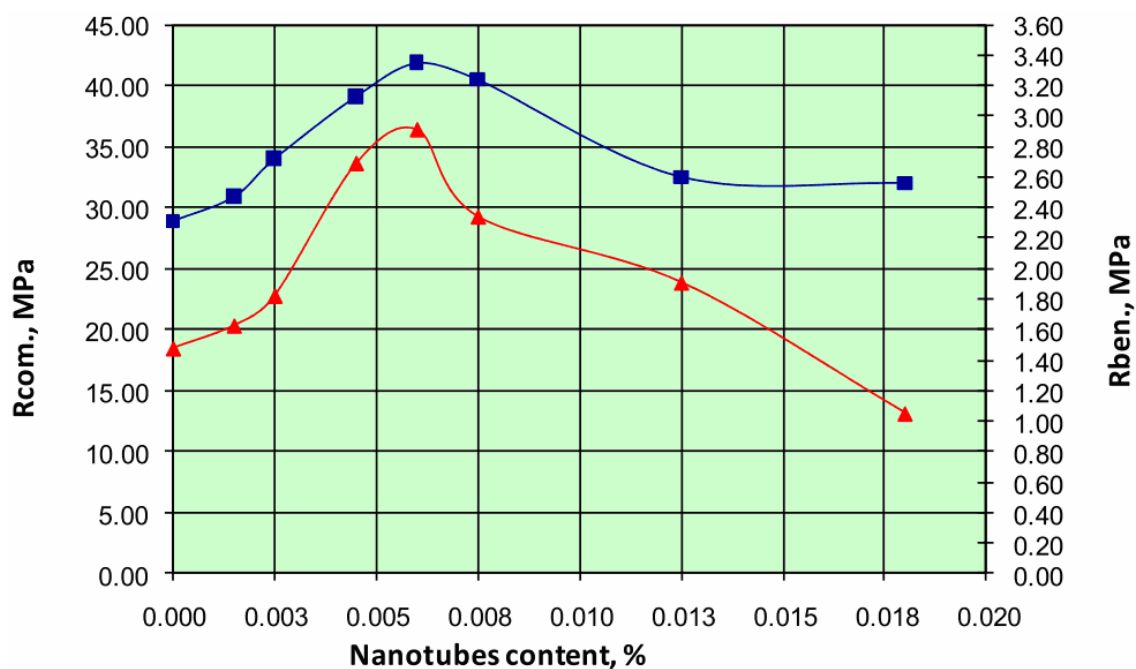
V druhém případě je nejvhodnější pro dispergaci uhlíkových nanotrubic použít hydrodynamickou kavitaci. Hydrodynamická kavitace se používá již zhruba 50 let a v porovnání s ultrazvukovou kavitací, jež se užívala k intenzifikaci technologických procesů, je energeticky efektivnější.

### 2.3.6 Optimální dávka nanotubic

Výzkum optimální dávky nanotubic probíhal tak, že pro mechanické zkoušky byly vyhotoveny zkušební vzorky (trámce 40x40x160 mm).

Pro přípravu byl použit Portladský cement (CEM II / AS 32.5R) a křemičitý písek (modul  $M_f = 3,08$ ). Jako superplastifikátor a detergent pro uhlíkové nanotrubice posloužil Polyplast SP-1 v kombinaci s karboxymethylcelulosou. [24, 25]

Jako optimální množství uhlíkových nanotubic se jeví dávka 0,006 % z hmotnosti cementu. Daný výzkum potvrdil, že je to nejvýhodnější množství s pozitivním vlivem jak na pevnost v tlaku (obr. 15a), tak i na pevnost v tahu za ohybu (obr. 15b).



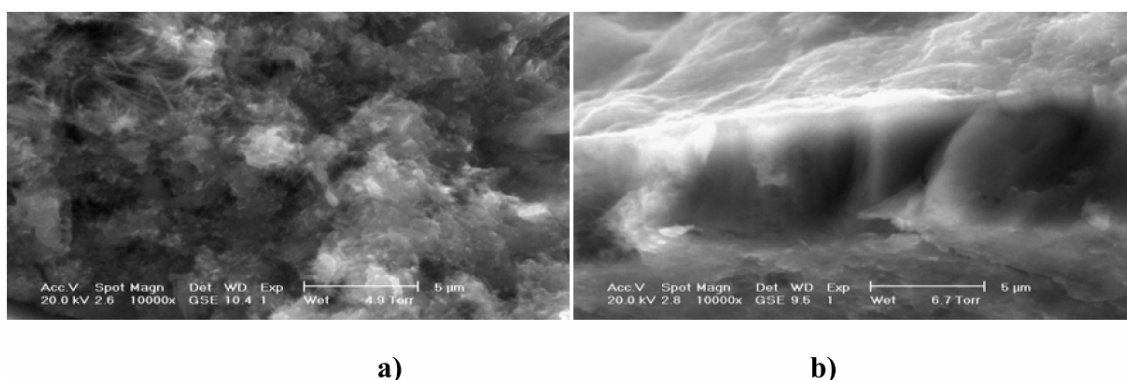
Obr. 15. Graf závislosti pevnostních charakteristik na obsahu mnohostěnných uhlíkových nanotubiček Graphistrength™ [24]

(červená) - pevnost v tlaku (compressive strength)  
(modrá) - pevnost v tahu za ohybu (bending strength)

### 2.3.7 Modifikace struktury cementové matrice

Mikrostruktura a mikroanalýza Beton cementové matrice byla sledována na rastrovém elektronovém mikroskopu FEI Quanta 200, XL 30 ESEM-FEG (od výrobce "PHILIPS") a JSM JC 25S (od výrobce "JEOL").

Z dosažených výsledků vyplývá, že uhlíkové nanotrubičky jsou příčinou podstatných změn krystalického uspořádání hydrátů a nových formací v morfologii cementové matrice (obr. 16).



Obr. 16. Mikrostruktura cementové matrice (jemná struktura zrna betonu)  
(a) - kontrolní vzorek, (b) - vzorek modifikován uhlíkovými nanotubicemi

Rozptýlení uhlíkových nanotubic v cementové matrici má za následek tvorbu kompaktního bezchybného pokrytí povrchu pevné fáze, včetně cementu a částic kameniva (obr.

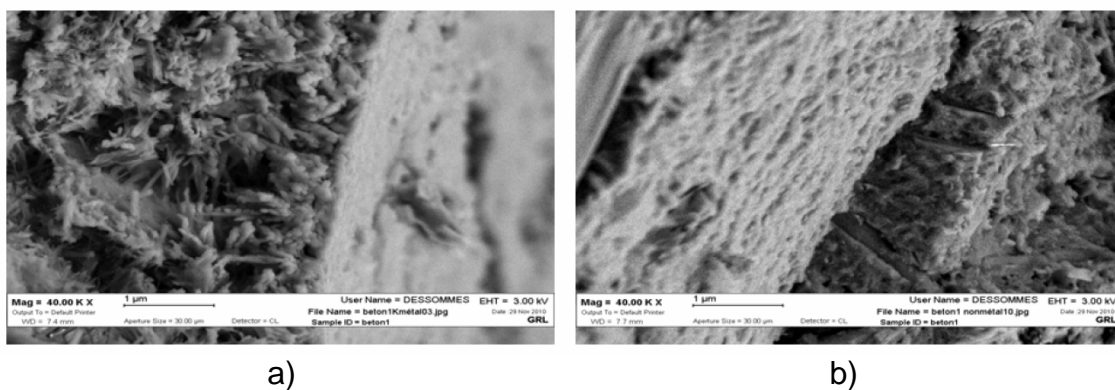
5b). Tato vrstva poskytuje lepší vazbu s povrchy těchto částic. Prostorové zaplnění struktury modifikované cementové matrice mají na svědomí interakce kontaktních vrstev. Kontakty v jednom bodě se následně mění na zaplněný systém, u kterého můžeme zaznamenat společnou přeměnu uspořádání vazeb. To je doprovázeno ohromným zesilujícím a zpevňujícím efektem, také kvůli prostorovému zaplnění dané formace. [24, 26]

V kontaktní zóně cementové matrice (bez uhlíkových nanotubic) jsou pozorovatelné krystaly kalcium hydrosilikátů křehké stavby. Kontaktní zóna má strukturní vady (obr. 17a). Po přidavku uhlíkových nanotubic se na matrici



vytvoří kompaktní vrstva o síle v rozmezí 1 až 5 mikrometrů. Na ní dochází ke krystalizaci hydrátů svisle orientovaná k povrchu pevné fáze (obr. 17b).

Také mikroanalýza složení cementové matrice strukturované vrstvy na povrchu zrna poukázala na změnu při korelaci (vzájemné souvztažnosti) obsahu atomů křemíku, vápníku a tloušťky oné vrstvy. [24]



Obr. 17. Morfologie novotvarů na mezi fázovém rozhraní zrna:  
(a) - křehká cementové matrice bez uhlíkových nanotrubic,  
(b) - modifikovaná cementové matrice [24]

## 2.4 Oxid titaničitý

### 2.4.1 Fotokatalýza $\text{TiO}_2$ , princip

Jednou z nejperspektivnější aplikací nano  $\text{TiO}_2$  se stává fotokatalýza, která je základem života na Zemi. Vlastní objev fotokatalýzy na povrchu  $\text{TiO}_2$  japonským profesorem Fujishižmou byl učiněn v roce 1967 (Honda-Fujishima efekt). Japonsko je vedoucí zemí ve využívání fotokatalýzy  $\text{TiO}_2$  k výrobě samočisticích a antibakterálních nátěrových hmot, keramických obkladů, omítek, zařízení na čištění vzduchu a vody, dezodorizačních prostředků, k dekontaminaci zeminy, prodloužení skladovatelnosti ovoce atd.

U oxidu titaničitého jsou prokázány fotokatalytické vlastnosti jeho částic, díky nimž je schopen odbourávat chemické sloučeniny. Jedná se například o různé organické a anorganické polutanty, dokonce je schopen ničit i mikroorganismy. Proces, kterým se to děje se nazývá fotokatalytická oxidace.

Jedná se o polovodič, na němž po ozáření světlem vhodné vlnové délky (UVA) dochází k absorpci fotonu a přechodu elektronu z nevodivostního pásu do vodivostního. Tento proces se nazývá fotogenerace páru elektron-díra. Kladně nabitá díra poté reaguje s molekulou vody (např. ze vzdušné vlhkosti) a dochází tak ke vzniku hydroxylového radikálu a protonu. Druhý z páru, elektron reaguje s molekulou kyslíku a protonem. Produktem této druhé reakce je peroxo radikál. Tyto dvě reakce jsou prvním krokem, při fotokatalytickém procesu. Následující reakce vedou k odbourání samotné organické látky. V ideálním případě dochází k rozkladu až na oxid uhličitý a vodu. [34,35]

### 2.4.2 Povrch betonu, jeho fotokatalytická aktivita

Oxid titaničitý je velice levný a přitom efektivní anorganický fotokatalyzátor pro odstranění některých organických i anorganických polutantů (zejména  $\text{NO}_x$ ). Při ozáření světlem o vlnové délce 360 – 380 nm dochází ke generaci elektronů a děr ve vodivostním a valenčním pásu. Tyto se mohou zpět rekombinovat a nebo se podílí na fotokatalytické účinnosti  $\text{TiO}_2$ . Difundují na povrch částice,

kde reagují s molekulou vody nebo kyslíku za vzniku hydroxylových radikálů, které atakují molekuly polutantů a tak způsobují jejich degradaci. Příkladem může být odbourávání  $\text{NO}_x$  pomocí oxidu titaničitého ozářeného UV světlem.  $\text{NO}_x$  je tímto procesem oxidován na kyselinu dusičnou, která pak reakcí s uhličitánem vápenatým vytvoří dusičnan vápenatý a dochází k uvolnění vody a oxidu uhličitého.

Pokud je fotoaktivní oxid titaničitý zakomponován do svrchních vrstev betonu a je pevně zakotven v cementovém kameni, dochází k odbourávání zplodin z ovzduší za pomoci slunečního záření a atmosférické vlhkosti. Touto jednoduchou modifikací receptury betonu dochází v okolí reálných aplikací ke snížení zátěže na životní prostředí. Částečným efektem se projevuje i samočisticí efekt betonu, jež na principu absolutní snášivosti (superhydrofility) rozprostírá nečistoty, které následně s pomocí fotokatalýzy odbourává, tyto zplodiny se pak společně s dešťovou vodou smývají z konstrukce. Beton tak dostává podobu ekologického výrobku. Modifikujícími vlastnostmi účinnosti fotokatalyzátorů je potom struktura povrchu a druh betonu. Prokázalo se, že betony mezerovité s větším měrným povrchem (díky nerovnostem) v  $1\text{ m}^2$  vykazují značnou efektivitu. [36,37]

### 2.4.3 $\text{TiO}_2$ jako příměs pro hydraulická pojiva

Z hlediska možnosti aplikace fotoaktivních  $\text{TiO}_2$  se jeví konstrukční beton jako největší odbytiště, co se týká množství nepigmentových  $\text{TiO}_2$ . Do konstrukčních betonů lze dávkovat buď fotoaktivní cement (např. TX Active<sup>®</sup>), ale fotokatalyzátor v něm obsažený je v dávce pouze do 5% hm., dle požadavků ČSN EN 197–1. Nebo lze použít fotokatalyzátor v podobě inertní příměsi, kde je maximální množství v betonu omezeno zpracovatelností čerstvého betonu či jeho mechanicko-fyzikální vlastnosti ve ztvrdlém stavu. Závěry z testů provedených za účelem zjištění míry degradace  $\text{NO}_x$  nicméně vyplývá, že vzorky ostatních fotokatalyzátorů jsou na stejné či dokonce lepší úrovni (co se týká poklesu v koncentraci  $\text{NO}$ ) jako referenční cement TX ACTIVE<sup>®</sup>.

## 2.4.4 Lehké betony s fotoaktivními účinky

Testované vzorky lze navrhnout jako částečně mezerovitý lehký beton. Ten je v současnosti používán pro dobré zvukopohltivé vlastnosti jako materiál pro výrobu protihlukových stěn. Tento materiál obsahuje nízké podíly cementového tmele v čerstvém betonu, proto i dávky fotokatalytického  $\text{TiO}_2$  ve zhotoveném dílci nejsou příliš vysoké. Ovšem co se týká využití a účelnosti fotokatalýzy jsou tyto protihlukové stěny nejbližší dopravnímu znečištění. Výzkum zpravidla zahrnuje jak test Rhodaminem B (ověřuje jen oxidativní schopnosti), tak i degradaci  $\text{NO}_x$ .

## 2.4.5 Aplikace nanomateriálů do speciálních betonů

Lehký mezerovitý beton určený především do protihlukových stěn, má svá specifika. Je třeba zvážit zda-li by i zde fotoaktivní cement (TX Active – 5%) obstál, jelikož dávka v cementu je dle ČSN EN 197–1 omezena pouze na 5% hmotnostních. Tento typ betonu, s nízkým obsahem cementového tmele, lze při dodržení fotoaktivity dle UNI 11259 uvažovat pouze s příměsí  $\text{TiO}_2$  do betonu (možnost dávkování až několik desítek procent).

Fotokatalyzátory z řady nově vyvíjených nepigmentových  $\text{TiO}_2$  mají své uplatnění. Navíc mohou přinést betonu známku ekologického výrobku, který bude méně náročný na údržbu (potlačení např. biokoroze betonů) a v poslední řadě bude jeho povrch čistější. Materiál je netradičním řešením v případě realizací pohledových betonů, kde je často vyžadován brilantní povrch, ten pak disponuje větší čistotou a z důvodu neprovádění dodatečných povrchových úprav je ideálním prostředím pro funkčnost fotokatalýzy.

## 2.4.6 Vývoj betonů se samočisticí a fotokatalytickou reakcí

Poměrně rozsáhlou otázkou je také studium vlivu přídavku  $\text{TiO}_2$  na změnu reologie betonu v čase a odzkoušení vhodných superplastifikátorů pro eliminaci negativních vlivů, které se sebou nese vnášení ultrajemných příměsí do betonu.

U vibrolisovaných dlažeb a na konstrukčních betonech je nutno sledovat dopad vlivu  $\text{TiO}_2$  na odolnost povrchů betonů proti CHRL (působení mrazu, vody a chemických rozmrazovacích látek), případně ohrusnost (metodou podle Bohma).

## 2.4.7 Souhrn dosavadních výsledků a jejich hodnocení

Z hlediska mechanicko-fyzikálních vlastností betonů jsou nanomateriály na bázi  $\text{TiO}_2$  použitelné v betonu, ale za dodržení jistých technologických pravidel.

Ovlivnění se týká především absorpce záměsové vody z betonu na extrémně velkém měrném povrchu vnesených fotokatalyzátorů. Do jisté míry je ovlivněn  $\xi$  (zeta)-potenciál na zrnech cementu, kdy při jeho zvýšení dostupnými plastifikátory či superplastifikátory beton vykazuje značnou lepivost a nízkou viskozitu a to zejména v prodlouženém čase a za zvýšené teploty.

V případě užití  $\text{TiO}_2$  v oblasti prefabrikované výroby betonových dílců jsou problémy se změnou záměsové vody částečně eliminovány nižšími vodními součiniteli, charakteristickými pro daný způsob výroby vibrolisováním u dlažebních kamenů či dusáním u protihlukových stěn. Při těchto aplikacích následně vznikají problémy s odolností povrchů proti působení CHRL. Přídavek fotokatalytických příměsí neovlivňuje negativně odolnost povrchů proti ohrusu. V případě aplikace do cementobetonových krytů se opět projevuje negativní vliv fotokatalytické příměsi na konzistenci čerstvého betonu. Zásadně se problém s konzistencí projevuje vlivem dlouhé doby od namíchání do dopravy na místo stavby. Z tohoto důvodu bývá na stavbě přímo do autodomíchavače dodávána

další voda. Poté se obtížně dosahuje požadované konzistence ve stupni S2, která ovšem během pokládky finišerem opět rychle klesá a beton se jen s obtížemi hutní a úprava povrchu je možná jen po dalším pokrácení vodou při ručním gletování (speciálně hlazený betonový povrch). Není neobvyklé pokud je zaznamenán pokles objemu vzduchu čerstvém betonu (až o 1,5%).

Je znám případ, kdy při porovnání pevností v tlaku po 28 a 90 dnech normálního zrání betonové směsi s  $\text{TiO}_2$  a betonu referenčního byl zjištěn mírný pokles pevností u směsi s  $\text{TiO}_2$ . Podstatně horších výsledků pevností v tlaku bylo dosaženo na odebraných jádrových vývrtech o průměru 150 mm. Při srovnání objemových hmotností zde byl však výrazný rozdíl a to u krychlí odebíraných na stavbě před finišerem byla objemová hmotnost cca  $2300 \text{ kg/m}^3$ , což odpovídá složení betonu a míře provzdušnění, na jádrových vývrtech byla objemová hmotnost pouze  $2190 \text{ kg/m}^3$ . Na základě toho lze potvrdit, že konzistence betonu při ukládání finišerem byla již pro tuto technologii příliš tuhá a nebylo proto dosaženo optimální hutnosti.

U protihlukových stěn typu SILENT nebyly při výzkumu zjištěny vlivy na požadovanou odolnost povrchů proti CHRL. Plocha protihlukové stěny nebyla barvena, povrch byl vizuálně mírně světlejší než běžně vyráběné protihlukové stěny. Tato stěna byla poté následně označena a osazena do provozu pro další sledování.

Z hlediska fotokatalytické aktivity povrchu bylo nejlepších účinností ve smyslu konverze polutantů  $\text{NO}_x$  dosaženo u mezerovitých betonů protihlukových stěn. Ale i povrchy zámkových dlažeb, samozhutnitelných i běžných transportbetonů vykazovaly určitou činnost a to i v dávce pod 5% hmotnostních; vztaženo na množství cementu.

Z hlediska praktického zavedení fotokatalytických příměsí do betonových výrobků je stěžejní problém vyřešit problematiku změnu konzistence či zvýšení vodonáročnosti pro stejný typ betonu. Jinak nejsou zřejmé další překážky, jež by bránily zavedení do praktické výroby.

## 2.5 Elektronová rastrovací mikroskopie (REM mikroskopie)

### 2.5.1 Úvod

Rastrovací elektronová mikroskopie využívá k analýze struktury látek elektronového svazku. Působením těchto, tzv. primárních, elektronů jsou z povrchu preparátu emitovány sekundární elektrony za současného vzniku elektronů odražených, Augerových elektronů, fotonů a charakteristického rentgenového záření. Primární paprsek je přitom rozptýlen po povrchu preparátu a vzniklé elektrony jsou v detektorech zpracovávány a převáděny na signál, který je zobrazován na stínítku obrazovky, v nynější „moderní“ době spíše na monitoru počítače. [27]

### 2.5.2 Pohled do historie, vývoj, současnost

Vynález rastrovacího elektronového mikroskopu je znám poměrně dlouho. Je uplatňován v mnoha vědeckotechnických oborech a mezi jeho hlavní přednosti patří možnost přímého pozorování objektů nepropustných pro elektrony, jednoduchá příprava preparátů, vysoká rozlišovací schopnost a rozsah zvětšení, vynikající hloubka ostrosti a plastičnost obrazu.

Počátek výzkumů a vývoje rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM - scanning electron microscope), je datován do 50. let 20. století, kdy byl zahájen výzkum v laboratořích univerzity v Cambridgi v Anglii. V roce 1965 pak spatřil světlo světa první rastrovací elektronový mikroskop STEREOSCAN firmy Cambridge Instr. Co. V České republice začíná výroba těchto přístrojů v roce 1976, kdy byl uveden do života rastrovací elektronový mikroskop TESLA BS 300. Všechny tyto přístroje pracují za vysokého vakua  $10^{-2}$  Pa. Tato skutečnost znamená jistou nevýhodu pro pozorování biologických preparátů obsahujících vodu, kdy pro pozorování vzorků v nezměněném tvaru musí být voda vytěsněna a nahrazena jinou látkou (např. glutaraldehydem). U vzorků betonu však tato

procedura nutná není. Nicméně preparáty a vzorky izolantů se pro zamezení nabíjení jejich povrchu opatřují iontovým naprašováním vrstvičkou kovu (Au, Ag, Cr), popřípadě uhlíku. Tloušťka vrstvy se pohybuje v řádech  $10^1$  nm.

Výrobci rastrovacích elektronových mikroskopů věnují v současnosti značnou pozornost přístrojům, u kterých je možno umístit a pozorovat vzorek při vyšším tlaku, například 300 Pa. Použitý tlak je limitován typem detektorů. Tyto rastrovací elektronové mikroskopy jsou označovány jako ESEM. Výhodou těchto přístrojů je možnost pozorovat biologické vzorky a vzorky izolantů bez složité přípravy a dokonce je možno pozorovat preparáty vlhké.

Výsledkem výzkumných prací Ústavu přístrojové techniky v Brně a Ústavu elektrotechnologie Fakulty elektrotechniky a informatiky VUT v Brně je realizace environmentálního rastrovacího elektronového mikroskopu AQUASEM se speciálním detektorem, který byl připraven ve spolupráci s firmami PRECIOSA CRYTUR, s.r.o a TESCAN, s.r.o. (nyní LEO).

Kromě klasického rastrovacího elektronového mikroskopu (Scanning Electron Microscope - SEM) jsou vyvíjeny přístroje schopné pracovat za vyšších tlaků (Low Vacuum adaptations of CSEM - LV CSEM). [27]

### 2.5.3 Rozdělení REM (SEM)

V odborné literatuře se v současnosti můžeme setkat s termíny jako:

- SEM -Scanning Electron Microscopes (rastrovací elektronová mikroskopie všeobecně)
- CSEM -Conventional High Vacuum SEM's (konvenční rastrovací elektronové mikroskopy pracující s vysokým vakuem)
- ESEM\* -The Environmental SEM's (environmentální rastrovací elektronové mikroskopy)
- LV CSEM -Low Vacuum adaptations of CSEM's (rastrovací elektronové mikroskopy pracující s nízkým vakuem, to je s vyšším tlakem)



*Poznámka:*

*\*Environmental Scanning Electron Microscope je ochranná známka firmy ElectroScan Corporation v USA [27]*

## 2.5.4 Princip REM

Rastrovací elektronový mikroskop (REM), někdy také označován jako skenovací mikroskop (SEM), se zásadně liší od mikroskopu elektronového prozařovacího (transmisního). Již prvotní pohled na rastrovací (skenovací) mikroskop odhalí výrazné rozdíly a odlišnosti přístroje ve srovnání s transmisním (prozařovacím) elektronovým mikroskopem. Nápadná je především rozdílná délka tubusu; délka tubusu u rastrovacího elektronového mikroskopu je poloviční oproti mikroskopu transmisnímu.

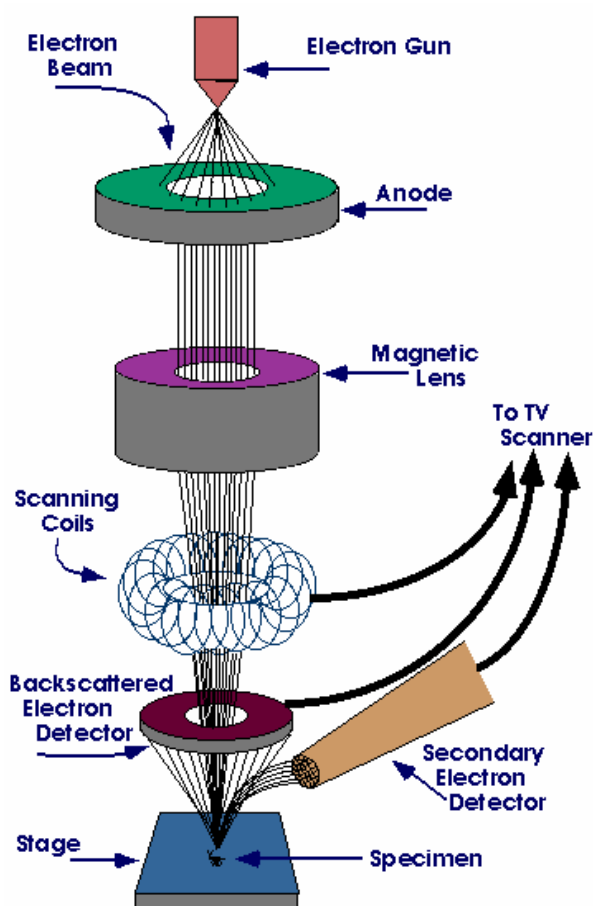
Důvodem je fakt, že u rastrovacího elektronového mikroskopu se detekují signály, které primární svazek elektronů uvolní nad povrch preparátu, a není tedy tím pádem třeba soustavy čoček, které u TEM tvoří zobrazovací systém ve spodní části tubusu. Místo toho je REM vybaven detektory sekundárních a odražených elektronů a elektronikou na zesílení a zpracování signálu a tvorbu obrazu.

Podstata odlišnosti je především i ve způsobu zobrazení. Stejně jako je tomu u optického mikroskopu, tak i u elektronového mikroskopu transmisního, se vytváří celý elektronový obraz najednou.

Naproti tomu v rastrovacím elektronovém mikroskopu se jednotlivé body předmětu zobrazují časově po sobě, bod po bodu řádek po řádku a skládají se pak ve výsledný obraz. S přihlédnutím k principu zobrazování se proto této technice, respektive tomuto mikroskopu říká řádkovací neboli rastrovací mikroskop.

Samotný princip tohoto mikroskopu vysvětluje schéma na obr. 7. Elektronový paprsek upravený do jemného svazku několika čočkami se u rastrovacího

mikroskopu vodí vychylovacím systémem po povrchu zkoumaného vzorku. Jeden nebo více detektorů potom zachycují sekundární elektrony buzené ionizací valenčních sfér atomů po dopadu primárních elektronů. Signál z detektoru moduluje dále elektronový svazek na obrazovce, který probíhá synchronně se snímacím paprskem. Na základě různého excitačního proudu vzniká obraz povrchu vzorku, jehož kontrast je určen výtěžkem elektronů odražených (sekundárních) na jednotlivých detailech vzorků, jakož i uspořádáním detektorů. Kontrast se odvíjí od proudu sekundárních elektronů a závisí na úhlu mezi primárním elektronovým svazkem a povrchovou normálou v místě dopadu. Na výtěžnost má pak také vliv i atomové číslo vzorku a jiné.

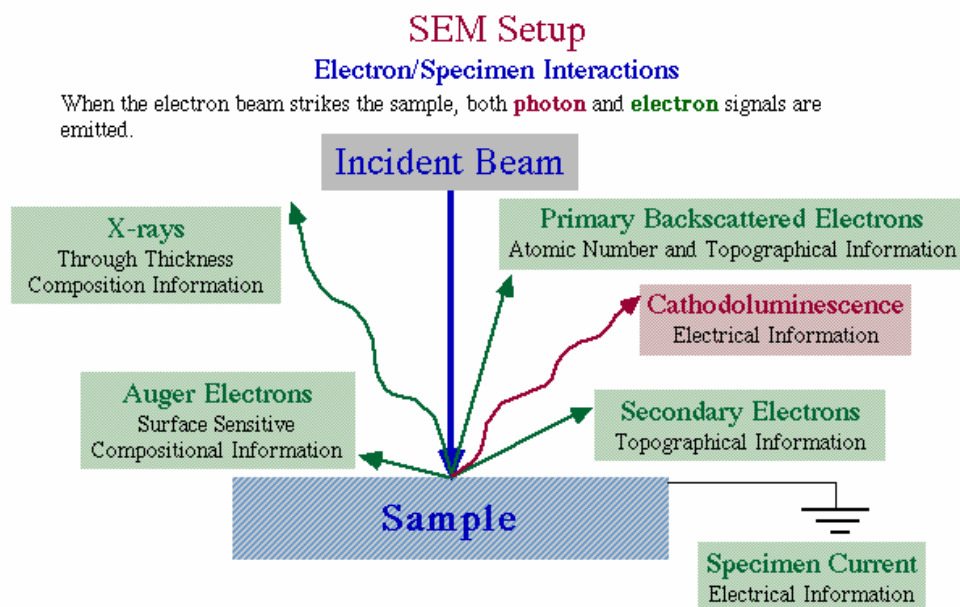


Obr. 18. Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu. [30]

## 2.5.5 Doprovodné jevy při REM

Primární paprsek dopadající na povrch vzorku vytváří v místě dopadu ve vzorku prostor v němž dochází k interakci elektronů s hmotou. Tyto interakce jsou zdrojem různých signálů, které jsou dále snímány a analyzovány, například:

- odražené elektrony,
- sekundární elektrony,
- Augerovy elektrony,
- absorbované elektrony ve vzorku,
- prošlé (transmitované) elektrony vzorkem,
- charakteristické RTG záření,
- fotony.



Obr. 19. Schématické znázornění interakce svazku primárních elektronů s hmotou vzorku. [30]

### Odražené elektrony

vznikají v hloubkách do 100 nm a jelikož vycházejí z hloubky vzorku v poměrně velkém prostoru vzorku, vzniklý obraz má proto nižší rozlišovací schopnost (jen asi 50 nm).

### Sekundární elektrony

vznikají v celé hloubce proniku primárního svazku, ale protože mají jen nepatrnou energii pod 50 eV, mohou vystupovat jenom z hloubky 0,5 až 5 mikrometrů. Vlivem toho, že vycházejí z poměrně malé hloubky vzorku, relativně málo rozšiřují prostor interakce a jsou zdrojem informace s velkým rozlišením o povrchu vzorku. Sekundární elektrony jsou nejdůležitějším zdrojem informací v rastrovacích mikroskopech. Rozlišovací schopnost je asi 10 nm.

### Augerovy elektrony

vznikají interakcí RTG záření vzbuzeného v hladině K na hladině L. Augerovy elektrony mají energii od 30 do 2000 eV a mohou tedy vycházet jen z velmi tenkých povrchových vrstev (cca 0,2 až 1,0 nm). Zpracovávají se v Augerově analyzátoru a podávají dobrou informaci o povrchu vzorku. Pro zobrazení ale potřebují ultravakum (to TESLA BS 201 nemá).

### Transmitované (prošlé) elektrony

vznikají průchodem a odrazem primárních elektronů v dostatečně tenkém vzorku. Jejich energie je rovna energii primárních elektronů a jejich využití má praktický význam jen u transmisních mikroskopů.

### RTG záření

vzbuzené dopadem elektronů je zdrojem informací o materiálovém složení vzorku. K tomu je ale zapotřebí připojení rtg-mikroanalyzátoru. (RTG difrakce).

### Fotony světelného záření

vycházejí z povrchu vzorku za předpokladu, že je vzorek schopen elektroluminiscence (světélkování, fosforescence), což je předpoklad snímání biologických objektů. [31]

## 2.5.6 Příprava vzorků a preparátů pro elektronovou rastrovací mikroskopii

Příprava vzorků pro rastrovací elektronovou mikroskopii je mnohem jednodušší než pro transmisní mikroskopii. Značná výhoda spočívá v tom, že se používají přímo úlomky, fragmenty analyzovaných materiálů. Většina silikátových materiálů je elektricky nevodivá. V situaci, kdy by analyzovaný materiál byl elektricky nevodivý, docházelo by při REM analýze ke kumulaci elektrického náboje po dopadu svazku primárních elektronů na vzorek. Tato skutečnost by prakticky znemožňovala snímání finálního obrazu.

Právě z tohoto důvodu je nutno elektricky nevodivé materiály před analýzou REM upravit. Provádí se to tak, že se pokryjí tenkou vrstvičkou (filmem) vodivého materiálu. Metoda „pokovování“ spočívá v pokrytí vzorku tenkou vrstvičkou zlata, platiny, případně uhlíku a podobně. K samotné úpravě vzorků pro REM analýzu se používají speciální přístroje takzvané „naprašovačky“, kdy je analyzovaný vzorek ve vakuu pokryt vrstvičkou vodivého materiálu. Níže na následujícím obrázku (obr. 20 a obr. 21) je zachycen vzorek cementového tmele připravený pro REM analýzu. Vzorek je pokryt vrstvičkou zlata a je upevněn na nosiči, na kterém se vkládá do komory mikroskopu.



Obr. 20. Ukázka mého vzorku, připraveno pro REM analýzu. Vzorek je pokryt vrstvičkou kovu

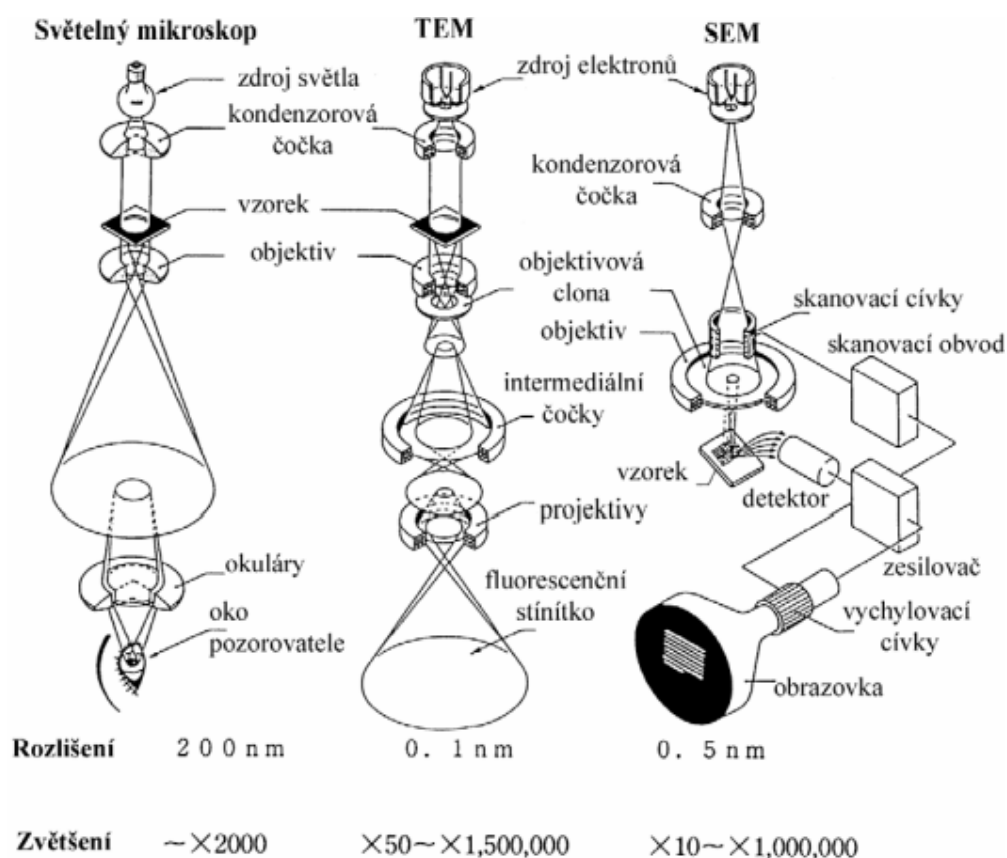


Obr. 21. Měřicí rastrovací mikroskop TESLA BS 301 a ovládání celého zařízení

## 2.5.7 Uplatnění, využití REM

Rastrovací elektronový mikroskop je určen pro náročné vědecké a laboratorní práce a má široké použití prakticky ve všech vědních oborech především pro jeho vysokou rozlišovací schopnost.

Vzhledem ke skutečnosti, že tyto mikroskopy mají větší hloubku ostrosti, jsou velmi výhodné pro pozorování materiálů s velmi členitým povrchem, ze kterých lze jen nesnadno až těžce snímat otisky (právě pro jejich členěnou povrchovou strukturu) či z nich připravovat fólie prostupné pro elektrony transmisního mikroskopu (ten má potom ostřejší snímky při větších zvětšeních) nebo jestliže nelze zkoumaný materiál převést na malé částice pozorovatelné jako suspenze.



Obr. 22. Soustavy optické a elektronové mikroskopie a schématické vyjádření TEM (transmisní, prozařovací) a SEM (skenovací, rastrovací) elektronové mikroskopie [31]

Obraz v rastrovacím elektronovém mikroskopu se vyznačuje jak vysokou hloubkou ostrosti tak i zároveň plastičností. Rozlišovací schopnost při zobrazování hmotných objektů je omezena teprve hranicí 5 až 10 nm (sice horší než transmisních nicméně pro daný účel je dostatečná). Zvětšení se určuje poměrem šířky obrazu na stínítku k šířce objektu, který je snímán elektronovým paprskem v mikroskopu.

Pro svou enormní hloubku ostrosti, jež dosahuje řádově až 100  $\mu\text{m}$ , je rastrovací elektronový mikroskop ideálně vhodný pro výzkum členěných povrchů, ku příkladu lomových ploch, kulových povrchů a podobně.

Právě ona vysoká hloubka ostrosti dvojrozměrných fotografií z REM je pak ve výsledku příčinou jistého trojrozměrného aspektu.

Další předností těchto mikroskopů je, že v komoře preparátů vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších. Například výše popsané jevy jako rentgenovo záření, Augerovy elektrony, katodoluminiscence. Ty pak nesou mnoho dalších informací o vzorku. Při jejich detekci je možné určit například i prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem je možné určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. V literatuře se vedle názvu rastrovací či českého označení řádkovací elektronový mikroskop používá též označení skenovací, které naznačuje, že při práci mikroskopu se primární svazek pohybuje po určité ploše preparátu.

Velkou výhodou rastrovacího systému je, že lze obrazový signál různým způsobem elektronicky upravovat a kromě čoček, jež vytvářejí paprsek, nejsou zapotřebí žádné další zobrazovací čočky. [31,33]

### 3 Cíl vypracování

Cíle diplomové práce se odvíjí od experimentálního ověření možnosti využití nanočástic pro výrobu betonu.

Je třeba se zaměřit na tyto body:

- návrh 3 receptur betonů pro pevnostní třídy C30/37, C45/55 a C90/105 jako referenční směsi pro ověření 28, 90 a 180 denní pevnosti a vodotěsnosti
- ověření vhodné dávky uhlíkových nanotrubiček v těchto směsích
- dále odzkoušení optimální dávky nanosiliky, velmi jemně mletých vápenců, mikromletých křemičitých písků a případně dalších nanočástic a experimentální otestování dopadů na 28, 90 a 180 denní pevnosti, vodotěsnosti betonu, odolnosti povrchů proti CHRL
- zkoumání vlivů na charakter pórové struktury tlakovou rtuťovou porozimetrií a charakter mikrostruktury metodou REM



## 4 Experimentální část

V první části experimentů jsem se věnoval problematice kolem CNTs. Ověřoval jsem dávku uhlíkových nanotrubic a zvláště jsem se soustředil na způsob, jak je zakomponovat do cementové matrice. Vyhodnocoval jsem vzorky s i bez přídavku uhlíkových nanotrubiček a porovnával jejich dopad na pevnost a vodotěsnost. Současně jsem zkoumal charakter mikrostruktury metodou REM (rastrovací elektronovou mikroskopií). Dále se pak také vyšetřoval charakter pórové struktury vzorků betonu tlakovou rtuťovou porozimetrií.

Ve druhé části diplomové práce jsem zjišťoval vliv přídavku dalších nanočástic a jejich dopad na mechanické vlastnosti, vodotěsnost a odolnost povrchu vůči působení vody a chemických rozmrazovacích látek.



## 4.1 Problematika rozmíchání nanotrubiček

### 4.1.1 Nádoba, míchadlo, zařízení

Míchací zařízení se skládalo z vrtačka NAREX, míchadla a míchací nádoba. Vrtačka i míchadlo mi byly poskytnuty k zapůjčení. Avšak míchací nádobu jsem si musel vyhotovit. Míchací nádoba se sestává z ocelové roury, na kterou se přivařilo dno ze silného plechu. Poklop na nádobu byl vysoustružen a opatřen vodící trubičkou tak, aby zajistil po zasunutí tyče míchadla pohyblivou polohu ve směru otáčení, nikoliv však možné vychylování ze svislice (vertikální osy míchání).

Samotná nádoba, respektive její vnitřní prostor na míchání byl opatřena ještě protilehlými lištami z ploché oceli. Toto by mělo vést k účinnějšímu promíchání nanotrubiček a jejich rozdělení ve vodě, jež se poté dávkuje jako část vody záměsové. Lišty totiž vytváří při míchání překážku a v nádobě nastává efekt kavitace. Jev kavitace má za následek tvoření dutin uvnitř proudící kapaliny při lokálním poklesu tlaku. Při vymizení podtlaku pak bublinky kolabují za vzniku rázové vlny, jež má destruktivní účinky na okolní materiál.



Obr. 23 a 24 Fotografie nádoby a míchadla

## 4.1.2 Proces rozmíchání nanotrubiček (CNTs)

Doba míchání: 10 minut

Otáčky: 400 ot/min

Dávka tekuté složky: celkem 1 litr  
(voda + CNTs + popř. plastifikátor)

Dávka tuhé složky: celkem 1 kg  
(abrazivo; písek, cement)

**Nanotrubičky**

**Voda**

**Písek**

**Cement**

**Plastifikátor**



Obr. 25 Míchací aparatura

## 4.1.3 Výroba zkušebních těles

Pro experiment byla zvolena receptura betonu pro pevnostní třídu C 30/37, její složení je uvedeno dále v textu (kap. 4.2.4)

Vlastní výroba zkušebních těles sestávala ze dvou paralelních kroků:

„1. KROK“

- Rozmíchání nanotrubiček (2 % disperze CNTs), vody, případně plastifikátoru, písku a cementu, to vše v různých kombinacích.

„2. KROK“

- Nejprve bylo promícháno kamenivo (bez vody) a to po dobu 2 minut.

- Následně bylo přidáno pojivo (cement) a míchalo se další 2 minuty.
- Poté obsah míchacího zařízení získaný v prvním kroku byl následně dávkován do míchačky („1. KROK“; viz. výše).
- Souběžně s tím se přidávala zbylá záměsová voda tak, aby v míchačce bylo zhruba 2/3-vé množství celkové záměsové vody a pokračovalo se v míchání asi 1 minutu.
- Na závěr byl přidán superplastifikátor se zbytkem záměsové vody a směs byla podrobena míchání, po dobu asi 4 minut.
- Čerstvá betonová směs byla plněna do plastových forem o rozměrech 150 x 150 x 150 mm a zhutněna vibrováním na vibračním stole.
- Po 24 hodinách bylo provedeno odformování a vzorky byly expedovány do vodního uložení.

#### 4.1.4 Složení a vlastnosti betonové směsi

Složka	Množství [kg.m <sup>-3</sup> ]
CEM I 42,5 R (Českomoravský cement, Mokrý)	350
Plastifikátor Sika ViscoCrete -1035 CZ	2,8
Kamenivo 0-4 Žabčice	855
Kamenivo 4-8 Olbramovice	-
Kamenivo 8-16 Želešice	950
Matakaolin Mefisto K05 (ČLUZ a.s., Nové Strašecí)	-
CNT (Carbon NanoTubes), (uhlíkové nanotrubičky)	0,021 (*resp. 1,05)
Voda	170

Tab. 3 RECEPTURA pro betonovou směs pevnostní třídy C30/37

\*Poznámka:

Dávkování uhlíkových nanotrubiček (CNT) chce obezřetnost. Optimální dávkování se zpravidla pohybuje kolem 0,006 % z množství cementu. To znamená, že při dávce cementu 350 kg na 1 m<sup>3</sup> betonu bude dávka nanotrubiček 0,021 kg. Jelikož však byla k dispozici 2 % disperze CNTs od

firmy ARKEMA, muselo se tomu přizpůsobit i dávkování. Z tohoto důvodu bude pak při zachování stávající dávky cementu 350 kg na 1 m<sup>3</sup> betonu potřeba přibližně 1,05 kg této 2 % disperze CNTs.

Tabulka výsledných 7 denních pevností v tlaku pro recepturu betonu pevnostní třídy C 30/37. Jednotlivé vzorky se odlišovaly pouze v tom, které složky byly podrobeny společnému míchání v „1. KROKU“ (míchání v nádobě).

Kombinace složek pro „1. KROK“	Pevnost v tlaku 7 denní [N.mm <sup>-2</sup> ]	Vyjádření pevnosti oproti referenční [%]
<b>CNTs Voda</b>	55,0	113,0 %
	54,0	111,0 %
	53,5	109,9 %
<b>CNTs Voda Písek Cement</b>	59,5	122,3 %
	47,0	96,6 %
	55,5	114,0 %
<b>CNTs Voda Písek</b>	62,5	128,4 %
	62,0	127,4 %
	61,0	125,3 %
<b>CNTs Voda Cement</b>	44,5	91,4 %
	58,5	120,2 %
	54,0	111,0 %
<b>CNTs Voda Písek Cement Plastifikátor</b>	47,5	97,6 %
	57,0	117,1 %
	54,5	112,0 %
<b>bez CNTs → Referenční vzorek</b>	48,5	100,0 %
	47,0	100,0 %
	50,5	100,0 %

Tab. 4 Srovnání implementace CNTs do betonu

### 4.1.5 Shrnutí, diskuse

Provedené experimentování bylo koncipováno tak, aby výstupem z něho, byla představa jak nejvýhodněji rozmíchat uhlíkové nanotrubice, potažmo jak je úspěšně implementovat do cementové matrice betonu. Úvahy se odvíjely od myšlenky, že by bylo dobré nanotrubičky nějakým způsobem rozdružit a dispergovat je do části záměsové vody, která by se následně přidávala při procesu míchání do betonové směsi. Experimentovalo se i také při nalézání vhodného abraziva, které by rozmíchání nanotrubic ve vodě zefektivnilo.

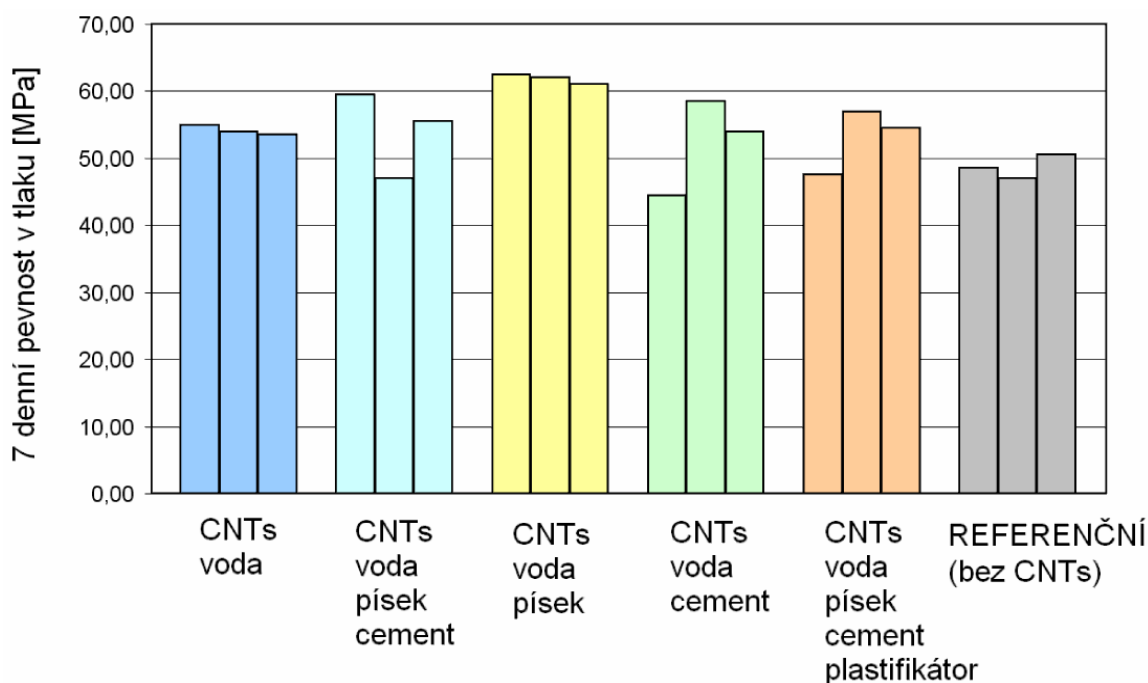
Je totiž prokázáno, že nanotrubice samy o sobě mají tendenci se postupem času shlukovat a tvořit aglomeráty. Na tuto skutečnost je třeba pamatovat, jelikož je nejvýše vhodné nanotrubičky před samotným dávkováním do míchačky nějakým způsobem rozdružit. Sedimentační proces v suspenzi je nevyhnutelný v důsledku různých hustot disperzního prostředí a částic. V průběhu skladování dochází u nanočástic ke koagulaci, tj. k přechodu koloidního roztoku systému v systém hrubě disperzní, neboli dochází ke shlukování disperzovaných částic vnějším vlivem ve větší agregáty. Stačí třicet dnů na to, aby se rapidně zvýšil efektivní průměr celého nanosystému. Nicméně sedimentace je reverzibilní (vratný) proces a suspenzi lze uvést do původního stavu.

Cest jak rozdružit shluky propletených nanotrubic je několik. Velice účinnou metodou je ultrazvuk (přístroj ultrazvukový dispergátor). Oblíbenou metodou jak zavést uhlíkové nanomateriály do betonu je jejich předběžná dispergace ve vodě pomocí ultrazvuku. Nicméně se jedná o poměrně složitý přístroj, jehož zavedení a používání v praxi by si vyžádalo dodatečné a nemalé výdaje.

V diplomové práci jsem měl snahu ale hledat i jednodušší řešení. Snažil jsem se sestavit jednoduchou a nenáročnou aparaturu, která by však dokázala účinně rozdružit nanotrubičky a připravit je pro zavedení do čerstvé betonové směsi.

Z dosažených výsledků vyplývá, že nejefektivnějším způsobem rozmíchání se zdá být případ, kdy byly samotné trubice (respektive jejich 2 % disperze) míchány ve vodě spolu s pískem. Tento postup přinesl největší nárůst pevností oproti referenční směsi a zároveň se projevil jako nejstabilnější z hlediska rozptylu hodnot výsledných pevností. Proto se lze domnívat, že touto metodou lze úspěšně implementovat nanotrubičky do struktury betonu.

### Vliv „1. KROKU“ na pevnost v tlaku (Optimální varianta implementace CNTs do betonu)



**Graf 1** Grafické vyjádření optimální varianty implementace CNTs do betonu

V ostatních případech se více či méně dosahovalo horší implementace uhlíkových nanotrubiček do struktury betonu, soudě z horších pevností v tlaku. Také byl zaznamenán větší rozptyl hodnot výsledných pevností, což poukazuje na možnou nestabilitu, popřípadě (ne)korektnost míchacího procesu.



## 4.2 Výroba betonu pevnostních tříd C30/37, C45/55 a C90/105 s přídavkem a bez přídavku uhlíkových nanotrubic

### 4.2.1 Metodika práce

Dle zadání diplomové práce bylo navrženo složení pro výrobu betonových směsí pro pevnostní třídy C30/37, C45/55 a C90/105. Byly jednak zhotoveny referenční vzorky těchto směsí (tj. bez přídavku CNTs), jakožto i vzorky s přídavkem uhlíkových nanotrubiček (CNTs).

Optimální dávkování uhlíkových nanotrubic je zpravidla kolem 0,006 % z dávky cementu. Pokud se tedy jednotlivé receptury liší dávkou cementu, promítne se tento fakt i do dávkování nanotrubiček.

Při předchozích experimentech (kap. 4.2) se ukázala jako neoptimálnější varianta jak rozmíchat uhlíkové nanotrubičky právě ten případ, kdy se v míchacím zařízení (nádobu) míchaly CNTs s dávkou záměsové vody a dávkou písku. Proto byl i nyní tento postup zachován.

### 4.2.2 Použité vstupní suroviny

#### Cement

Na výrobu všech receptur byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R s rychlým nárůstem počátečních pevností ze závodu Mokrá, Českomoravský cement a.s.





## Plastifikátor

K výrobě zkušebních vzorků byla použita superplastifikační přísada ViscoCrete -1035 CZ od firmy Sika.



## Kamenivo

Byly použity dvě, respektive tři frakce kameniva: přírodní těžené kamenivo (Žabčice), frakce 0-4 kamenivo z lokality Olbramovice, frakce 4-8 přírodní drcený kámen (Želešice), frakce 8-16



## Příměsi

Receptura C90/105 obsahovala i dávku metakaolinu Mefisto K05 (České lupkové závody, a.s., Nové Strašecí) s velikostí zrna  $d_{50} = 40 \mu\text{m}$ .



## (CNTs)

Multi-Wall Carbon Nanotubes  
(mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky)

Používala se 2 % disperze CNTs  
GRAPHISTRENGTH od firmy ARKEMA.



## Voda

Jako záměsová voda byla používána pitná voda z vodovodu.

### 4.2.3 Výroba zkušebních těles

Výroba zkušebních těles sestávala opět ze dvou současně probíhajících kroků:

#### „1. KROK“

- Rozmíchání nanotrubiček (2 % disperze CNTs), vody, a písku.

#### „2. KROK“

- Nejprve bylo promícháno kamenivo (bez vody) a to po dobu 2 minut.
- Následně bylo přidáno pojivo (cement) a míchalo se další 2 minuty.
- Poté obsah míchacího zařízení získaný v prvním kroku byl následně dávkován do míchačky („1. KROK“; viz. výše).
- Souběžně s tím se přidávala zbylá záměsová voda tak, aby v míchačce bylo zhruba 2/3-vé množství celkové záměsové vody a pokračovalo se v míchání asi 1 minutu.
- Na závěr byl přidán superplastifikátor se zbytkem záměsové vody a směs byla podrobena míchání, po dobu asi 4 minut.
- Na čerstvém betonu byla provedena zkouška konzistence metodou sednutí kužele (Abramsův kužel) dle ČSN EN 12350-2 – Zkoušení čerstvého betonu – Část 2: Zkouška sednutím.
- Čerstvá betonová směs byla plněna do plastových forem o rozměrech 150 x 150 x 150 mm a zhutněna vibrováním na vibračním stole.
- Po 24 hodinách bylo provedeno odformování a vzorky byly expedovány do vodního uložení.

### 4.2.4 Zkoušení ztvrdlého betonu

- Po 28, 90 a 180 dnech byla na zkušebních tělesech (krychle o hraně 150 mm) stanovována pevnosti v tlaku dle ČSN EN 12390-3 – Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 3: Pevnost v tlaku zkušebních těles.
- Na vzorcích byla stanovena objemová hmotnost dle ČSN EN 12390-7 – Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 7: Objemová hmotnost ztvrdlého betonu.
- Dále byla stanovena hloubka průsaku tlakovou vodou podle ČSN EN 12390-8.

## 4.2.5 Složení a vlastnosti betonové směsi

Složka a její množství pro recepturu: [kg.m <sup>-3</sup> ]	<b>C30/37</b>	<b>C30/37 (+ CNTs)</b>
CEM I 42,5 R (Českomoravský cement, Mokrá)	350	350
Plastifikátor Sika ViscoCrete -1035 CZ	2,8	2,8
Kamenivo 0-4 Žabčice	855	855
Kamenivo 4-8 Olbramovice	-	-
Kamenivo 8-16 Želešice	950	950
Matakaolin Mefisto K05 (ČLUZ a.s., Nové Strašecí)	-	-
uhlíkové nanotrubičky, resp. * (2 % disperze CNTs) (Carbon Nanotubes by ARKEMA)	-	0,021 (*resp. 1,05)
Voda	170	170
Skutečná dávka vody	119	119

Tab. 5 RECEPTURA pro betonovou směs pevnostní třídy C30/37.  
Referenční receptura (bez CNTs) a receptura s přidavkem CNTs.

RECEPTURA	<b>C30/37 (bez CNTs)</b>	<b>C30/37 (+ CNTs)</b>
Objemová hmotnost čerstvé betonové směsi [kg.m <sup>-3</sup> ]	2340	2350
	2380	2340
	2330	2350
<b>prům. obj. hm. [kg.m<sup>-3</sup>]</b>	<b>2350</b>	<b>2350</b>

Tab. 6 Tabulka objemové hmotnosti čerstvé betonové směsi pro beton  
pevnostní třídy C30/37.  
Referenční receptura (bez CNTs) a receptura s přidavkem CNTs.

Složka a její množství pro recepturu: [kg.m <sup>-3</sup> ]	C45/55	C45/55 (+ CNTs)
CEM I 42,5 R (Českomoravský cement, Mokrý)	390	390
Plastifikátor Sika ViscoCrete -1035 CZ	3,3	3,3
Kamenivo 0-4 Žabčice	815	815
Kamenivo 4-8 Olbramovice	175	175
Kamenivo 8-16 Želešice	770	770
Matakaolin Mefisto K05 (ČLUZ a.s., Nové Strašecí)	-	-
uhlíkové nanotrubičky, resp. * (2 % disperze CNTs) (Carbon Nanotubes by ARKEMA)	-	0,0234 (*resp. 1,17)
Voda	170	170
Skutečná dávka vody	124	124

Tab. 7 RECEPTURA pro betonovou směs pevnostní třídy C45/55.  
Referenční receptura (bez CNTs) a receptura s přidavkem CNTs.

RECEPTURA	C45/55 (bez CNTs)	C45/55 (+ CNTs)
Objemová hmotnost čerstvé betonové směsi [kg.m <sup>-3</sup> ]	2350	2350
	2370	2380
	2350	2360
<b>prům. obj. hm. [kg.m<sup>-3</sup>]</b>	<b>2360</b>	<b>2360</b>

Tab. 8 Tabulka objemové hmotnosti čerstvé betonové směsi pro beton  
pevnostní třídy C45/55.  
Referenční receptura (bez CNTs) a receptura s přidavkem CNTs.

Složka a její množství pro recepturu: [kg.m <sup>-3</sup> ]	C90/105	C90/105 (+ CNTs)
CEM I 42,5 R (Českomoravský cement, Mokrý)	490	490
Plastifikátor Sika ViscoCrete -1035 CZ	6,4	6,4
Kamenivo 0-4 Žabčice	738	738
Kamenivo 4-8 Olbramovice	185	185
Kamenivo 8-16 Želešice	780	780
Matakaolin Mefisto K05 (ČLUZ a.s., Nové Strašecí)	45	45
uhlíkové nanotrubičky, resp. * (2 % disperze CNTs) (Carbon Nanotubes by ARKEMA)	-	0,0294 (*resp. 1,47)
Voda	170	170
Skutečná dávka vody	125	125

Tab. 9 RECEPTURA pro betonovou směs pevnostní třídy C90/105.  
Referenční receptura (bez CNTs) a receptura s přidavkem CNTs.

RECEPTURA	C90/105 (bez CNTs)	C90/105 (+ CNTs)
Objemová hmotnost čerstvé betonové směsi [kg.m <sup>-3</sup> ]	2390	2410
	2370	2390
	2390	2400
<b>prům. obj. hm. [kg.m<sup>-3</sup>]</b>	<b>2380</b>	<b>2400</b>

Tab. 10 Tabulka objemové hmotnosti čerstvé betonové směsi pro beton  
pevnostní třídy C90/105.  
Referenční receptura (bez CNTs) a receptura s přidavkem CNTs.

RECEPTURA	C30/37 (bez CNTs)		C30/37 (+ CNTs)	
zkouška	OBJEMOVÁ HMOTNOST [kg.m <sup>-3</sup> ]	PEVNOST V TLAKU [N.mm <sup>-2</sup> ]	OBJEMOVÁ HMOTNOST [kg.m <sup>-3</sup> ]	PEVNOST V TLAKU [N.mm <sup>-2</sup> ]
28 dní	2 330	48,5	2340	61,5
	2 330	47,5	2330	59,0
	2 320	48,0	2330	59,5
<b>průměrná hodnota</b>	<b>2330</b>	<b>48,0</b>	<b>2330</b>	<b>60,0</b>
vyjádření v [%]		100 %		125 %
90 dní	2300	48,5	2320	60,5
	2290	48,0	2330	64,5
	2300	49,0	2300	58,5
<b>průměrná hodnota</b>	<b>2300</b>	<b>48,5</b>	<b>2310</b>	<b>61,0</b>
vyjádření v [%]		100 %		126 %
180 dní	2280	49,5	2300	61,5
	2300	50,5	2310	64,0
	2310	48,5	2300	61,5
<b>průměrná hodnota</b>	<b>2300</b>	<b>49,5</b>	<b>2300</b>	<b>62,5</b>
vyjádření v [%]		100 %		126 %

Tab. 11 Objemová hmotnost a pevnost ve stáří 28, 90 a 180 dnů

RECEPTURA	C30/37 (bez CNTs)		C30/37 (+ CNTs)	
zkouška	Obj. hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]	Hl. průsaku tl. vodou [mm]	Obj. hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]	Hl. průsaku tl. vodou [mm]
naměřené hodnoty	2310	10	2310	5
	2290	7	2310	9
	2300	5	2300	11

Tab. 12 Objemová hmotnost a hl. průsaku tlakovou vodou (V5) ve stáří 28dnů

RECEPTURA	C45/55 (bez CNTs)		C45/55 (+ CNTs)	
zkouška	OBJEMOVÁ HMOTNOST [kg.m <sup>-3</sup> ]	PEVNOST V TLAKU [N.mm <sup>-2</sup> ]	OBJEMOVÁ HMOTNOST [kg.m <sup>-3</sup> ]	PEVNOST V TLAKU [N.mm <sup>-2</sup> ]
28 dní	2 350	65,0	2360	68,0
	2 330	61,5	2370	73,5
	2 340	68,5	2350	78,0
<b>průměrná hodnota</b>	<b>2340</b>	<b>65,0</b>	<b>2360</b>	<b>73,0</b>
vyjádření v [%]		100 %		113 %
90 dní	2360	68,0	2350	73,5
	2350	64,5	2380	81,5
	2340	64,0	2350	71,5
<b>průměrná hodnota</b>	<b>2350</b>	<b>65,5</b>	<b>2360</b>	<b>75,5</b>
vyjádření v [%]		100 %		115 %
180 dní	2360	66,0	2380	79,5
	2360	64,5	2370	75,5
	2350	68,0	2360	74,0
<b>průměrná hodnota</b>	<b>2360</b>	<b>66,0</b>	<b>2370</b>	<b>77,0</b>
vyjádření v [%]		100 %		115 %

Tab. 13 Objemová hmotnost a pevnost ve stáří 28, 90 a 180 dnů

RECEPTURA	C45/55 (bez CNTs)		C45/55 (+ CNTs)	
zkouška	Obj. hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]	Hl. průsaku tl. vodou [mm]	Obj. hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]	Hl. průsaku tl. vodou [mm]
naměřené hodnoty	2330	15	2350	18
	2330	5	2340	11
	2340	10	2350	15

Tab. 14 Objemová hmotnost a hl. průsaku tlakovou vodou (V5) ve stáří 28dnů

RECEPTURA	C90/105 (bez CNTs)		C90/105 (+ CNTs)	
zkouška	OBJEMOVÁ HMOTNOST [kg.m <sup>-3</sup> ]	PEVNOST V TLAKU [N.mm <sup>-2</sup> ]	OBJEMOVÁ HMOTNOST [kg.m <sup>-3</sup> ]	PEVNOST V TLAKU [N.mm <sup>-2</sup> ]
28 dní	2 380	50,5	2 380	64,0
	2 400	57,5	2 400	71,0
	2 410	59,5	2 400	61,5
<b>průměrná hodnota</b>	<b>2400</b>	<b>56,0</b>	<b>2400</b>	<b>65,5</b>
vyjádření v [%]		100 %		117 %
90 dní	2400	59,50	2380	74,0
	2380	55,00	2380	71,0
	2390	61,00	2380	66,0
<b>průměrná hodnota</b>	<b>2390</b>	<b>58,50</b>	<b>2380</b>	<b>70,5</b>
vyjádření v [%]		100 %		120 %
180 dní	2380	61,5	2380	78,0
	2370	59,0	2360	64,0
	2370	59,5	2370	71,5
<b>průměrná hodnota</b>	<b>2370</b>	<b>60,0</b>	<b>2370</b>	<b>71,0</b>
vyjádření v [%]		100 %		119 %

Tab. 15 Objemová hmotnost a pevnost ve stáří 28, 90 a 180 dnů

RECEPTURA	C90/105 (bez CNTs)		C90/105 (+ CNTs)	
zkouška	Obj. hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]	Hl. průsaku tl. vodou [mm]	Obj. hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]	Hl. průsaku tl. vodou [mm]
naměřené hodnoty	2410	5	2390	7
	2390	7	2390	12
	2390	15	2380	10

Tab. 16 Objemová hmotnost a hl. průsaku tlakovou vodou (V5) ve stáří 28dnů



## 4.2.6 Shrnutí, diskuse

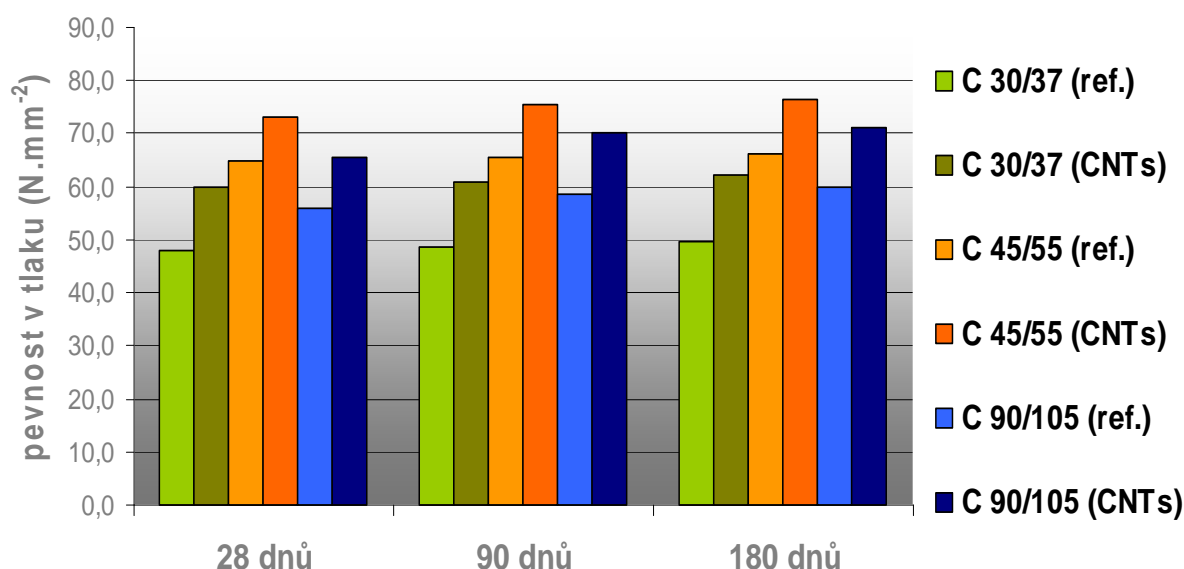
Má se za to, že zavedení uhlíkových nanotrubiček (CNTs) do struktury betonu má za následek zlepšení mechanických vlastností. Mimo jiné se to odůvodňuje tím, že správná implementace uhlíkového nanosystému do minerální matrice způsobí morfologické změny, tvorbu krystalických hydrátů nových formací. Výsledkem je pak hutná struktura.

Zavedení nanotrubic a míru jejich případného pozitivního vlivu lze vyjádřit přes procentuální navýšení pevnosti v tlaku u těles referenčních a u těles s přídavkem CNTs.

Při experimentech se nejvíce podařila implementace uhlíkových nanotrubiček při přípravě betonové směsi pevnostní třídy C 30/37. Průměrná hodnota pevnosti v tlaku referenčních zkušebních těles ve stáří 28 dnů byla  $48,0 \text{ N.mm}^{-2}$  oproti průměrné hodnotě pevnosti v tlaku zkušebních těles s přídavkem CNTs, která činila  $60,0 \text{ N.mm}^{-2}$ . Procentuální navýšení pevnosti bylo 25 % ve prospěch betonové směsi s přídavkem CNTs.

U receptury C 45/55 již zavedení CNTs nebylo tak úspěšné. Pevnost v tlaku ve stáří betonu 28 dní činila  $65,0 \text{ N.mm}^{-2}$  u referenčních těles a  $73,0 \text{ N.mm}^{-2}$  u těles s přídavkem CNTs. Beton sice s dostatečnou rezervou dosáhl požadované pevnosti v tlaku, nicméně procentuální přírůstek pevnosti byl podstatně nižší než u směsi C30/37. Asi jen 15 % ve prospěch receptury s přídavkem CNTs. Tento „pokles“ (z 25 % na 13 %) lze vykládat buďto tím, že zavedení nanotrubic se podařilo jen částečně nebo se stala chyba během rozmíchávání nanotrubic v „1. KROKU“; (rozmíchání 2 % disperze CNTs, vody, a písku) nebo možná při dávkování do míchačky, případně homogenizaci či míchání.

## Porovnání účinku CNTs a receptur (stáří 28, 90 a 180 dnů)



Graf 2 Grafické vyjádření pevnosti v tlaku u jednotlivých receptur a stáří betonu

Co se týče receptury C 90/105, implementace CNTs zdá se více méně podařená, jelikož se pevnost v tlaku po 90 dnech zvýšila cca o 20 %. Nicméně i přesto vzorky nedosáhly požadovaných pevností. Pravděpodobně došlo k chybě při zhotovování zkušebních těles. Vlivem nedostatečné vibrace a nedokonalému zhutnění betonové směsi došlo ke vzniku dutin a kapilár. Beton pak nebyl dostatečně hutný a to se projevilo na výsledných pevnostech. Ovšem bylo zaznamenáno drobné navýšení 90 denní pevnosti oproti 28 denní. Toto drobné skokové navýšení (u receptury s nanotubicemi) možná poukazuje na jejich spolupůsobení s hydratačními produkty kaolinu. U receptury bez kaolinu skokový nárůst pevností v čase zaznamenán nebyl.

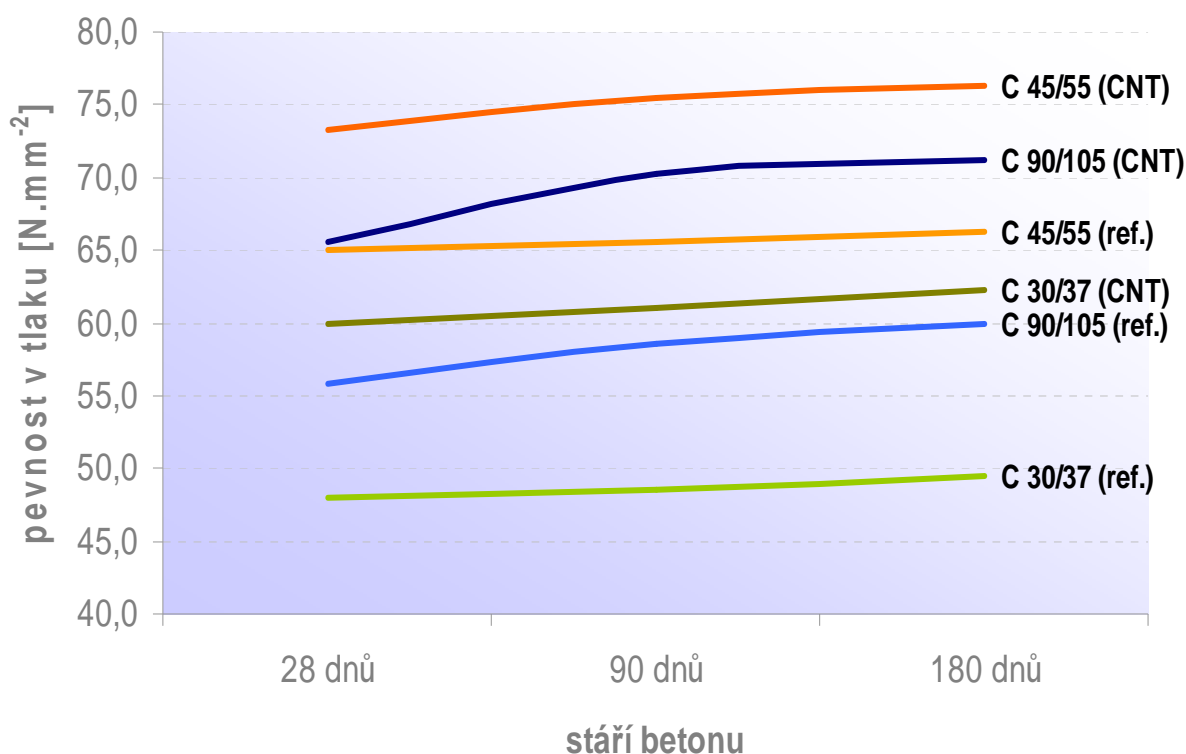
Dávka nanotubiček se nijak výrazně neprojevila na objemové hmotnosti.

Také při zkoušce podle ČSN EN 12390-8 Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 8: Hloubka průsaku tlakovou vodou nebyl zaznamenán průsak do boku, tělesa byla rozlomena ve směru působení tlakové vody a byla změřena hloubka průsaku s přesností na 1 mm. Všechna tělesa vyhověla. Rozdíl ve vodotěsnosti zkušebních těles referenčních i těch s přídavkem CNTs nebyl zpozorován.

U nanotrubiček nebyl zaznamenán patrný narůstající vliv na nárůst pevnosti v tlaku v delším časovém horizontu. Případný skokový efekt nárůstu pevnosti v tlaku se odehrával během sedmi dnů, respektive 28 dnů. K těmto závěrům nás navádějí výsledky pevností v tlaku po 28, 90 a 180 dnech, během nichž se nijak dramaticky hodnoty pevnosti v tlaku neměnily.

Zdá se, že uhlíkové nanotrubice vedou ke zlepšení mechanických vlastností betonu, avšak jev, kdy by přidavek uhlíkových nanotrubiček postupně navyšoval pevnost dlouhodobě v čase, nebyl zpozorován. Pevnost betonu s přidavkem CNTs nejvíce posílila oproti betonu referenčnímu (bez CNTs) během prvních 7 dnů. Vyplývá to i ze závěrů a hodnot naměřených v předešlé části diplomové práce (kapitola 4.2, resp. 4.2.5).

### Vývin pevnosti v tlaku v čase (28, 90 a 180 dnů)



Graf 3 Grafické vyjádření závislosti pevnosti v tlaku na stáří betonu

## **4.3 Výroba betonu pevnostní třídy C90/105 s přidavkem ostatních nanočástic**

### **4.3.1 Metodika práce**

Jedním z úkolů bylo ověření možnosti využití nanočástic pro výrobu betonu. Pro experiment a vyhotovení zkušebních těles byla zvolena receptura betonu pro pevnostní třídu C 90/105 a zní se při návrhu vycházelo, podrobnější složení v němž je zohledněna i 15% náhrada cementu je uvedeno dále v textu (kap. 4.4.5).

Využito bylo několik druhů příměsí o velikosti mikro až nanočástic. Ve všech případech nahrazovala daná příměs asi 15% množství cementu.

Byly jednak zhotoveny referenční vzorky těchto směsí (tj. bez přidavku dané příměsi), jakožto i vzorky s přidavkem dané příměsi. Optimální dávkování jednotlivých příměsí se ve skutečnosti může lišit (optimální dávka mikrosiliky bývá 5 až 10 %, dávkování létavého popílku se pohybuje kolem 15 až 25 % z hmotnosti cementu), nicméně pro experimenty bylo zvoleno jednotné dávkování (15 % hm. cem.).

## 4.3.2 Použité vstupní suroviny

### Cement

Na výrobu všech receptur byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R s rychlým nárůstem počátečních pevností ze závodu Mokrá, Českomoravský cement a.s.

### Plastifikátor

K výrobě zkušebních vzorků byla použita superplastifikační přísada ViscoCrete -1035 CZ od firmy Sika.

### Kamenivo

Byly použity dvě, respektive tři frakce kameniva:  
přírodní těžené kamenivo (Žabčice), frakce 0-4  
kamenivo z lokality Olbramovice, frakce 4-8  
přírodní drcený kámen (Želešice), frakce 8-16

### Voda

Jako záměsová voda byla používána pitná voda z vodovodu.

### Příměsi:

- Metakaolin Mefisto K05  
(ČLZ, a.s., Nové Strašecí);  
velikost zrna  $d_{50} = 40 \mu\text{m}$
- Termosilika
- Jemně mletý popílek (Chvaletice)
- Jemně mleté cihlářské střepy
- Mikromletý vápenec
- Mikromletý křemičitý písek
- Mletý serpentinit

### 4.3.3 Výroba zkušebních těles

Vlastní výroba zkušebních těles sestávala z následujících úkonů:

- Nejprve bylo promícháno kamenivo (bez vody) a to po dobu 2 minut.
- Následně bylo přidáno pojivo (cement), další příměsi a míchalo se další 2 minuty.
- Poté se přidávala záměsová voda tak, aby se do míchačky nadávkovalo zhruba 2/3-vé množství celkové záměsové vody a pokračovalo se v míchání asi 1 minutu.
- Na závěr byl přidán superplastifikátor se zbytkem záměsové vody a směs byla podrobena míchání, po dobu asi 4 minut.
- Čerstvá betonová směs byla plněna do plastových forem o rozměrech 150 x 150 x 150 mm a zhutněna vibrováním na vibračním stole.
- Méně než 24 hodin po betonáži bylo provedeno odformování a vzorky byly expedovány do vodního uložení.

### 4.3.4 Zkoušení ztvrdlého betonu

- Po 28, 90 a 180 dnech byla na zkušebních tělesech (krychle o hraně 150 mm) stanovována pevnosti v tlaku dle ČSN EN 12390-3 – Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 3: Pevnost v tlaku zkušebních těles.
- Na vzorcích byla stanovena objemová hmotnost dle ČSN EN 12390-7 – Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 7: Objemová hmotnost ztvrdlého betonu.
- Dále byla stanovena hloubka průsaku tlakovou vodou podle ČSN EN 12390-8.
- Mimo to byl stanoven i stupeň vodotěsnosti betonu (V8) – podle maximálního zatížení vodním tlakem při zkoušce podle ČSN 73 1321 Stanovení vodotěsnosti betonu.
- Byla také provedena zkouška dle normy ČSN EN 73 1326 Stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemicky rozmrazovacích látek. (Krychle 150 x 150 x 150 mm, automatické cyklování, metoda A).

### 4.3.5 Složení a vlastnosti betonové směsi

Složka a její množství pro recepturu: [kg.m <sup>-3</sup> ]	RECEPTURA						
	AA	BB	CC	DD	EE	FF	GG
CEM I 42,5 R (Českomoravský cement, Mokrá)	416	416	416	416	416	416	416
Plastifikátor Sika ViscoCrete - 1035 CZ	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Kamenivo 0-4 Žabčice	738	738	738	738	738	738	738
Kamenivo 4-8 Olbramovice	185	185	185	185	185	185	185
Kamenivo 8-16 Želešice	780	780	780	780	780	780	780
Matakaolin Mefisto K05 (ČLUZ a.s., Nové Strašecí)	45	45	45	45	45	45	45
Voda	170	170	170	170	170	170	170
Skutečná dávka vody	124	124	124	124	124	124	124
Příměsi (náhrada cementu)							
Matakaolin Mefisto K05 (ČLUZ a.s., Nové Strašecí)	74	-	-	-	-	-	-
Termosilika	-	74	-	-	-	-	-
Jemně mletý popílek (Chvaletice)	-	-	74	-	-	-	-
Jemně mleté cihlářské střepy	-	-	-	74	-	-	-
Mikromletý vápenec	-	-	-	-	74	-	-
Mikromletý křemičitý písek	-	-	-	-	-	74	-
Mletý serpentinit	-	-	-	-	-	-	74

Tab. 17 Porovnání jednotlivých receptur s danou příměsí.

zkouška	OBJEMOVÁ HMOTNOST [kg.m <sup>-3</sup> ]	Průměrná objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]	PEVNOST V TLAKU [N.mm <sup>-2</sup> ]	Průměrná pevnost v tlaku [N.mm <sup>-2</sup> ]
RECEPTURA				
<b>AA</b>	2400	2400	83,5	84,0
	2390		84,0	
<b>BB</b>	2400	2410	65,5	79,5
	2420		93,5	
<b>CC</b>	2420	2400	73,5	72,5
	2380		71,0	
<b>DD</b>	2400	2410	64,0	70,5
	2420		77,0	
<b>EE</b>	2440	2400	68,0	71,0
	2430		73,5	
<b>FF</b>	2380	2410	68,5	70,0
	2430		71,5	
<b>GG</b>	2400	2410	64,0	69,5
	2420		75,0	

Tab. 18 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku betonu ve stáří 28 dnů

zkouška	OBJEMOVÁ HMOTNOST [kg.m <sup>-3</sup> ]	Průměrná objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]	PEVNOST V TLAKU [N.mm <sup>-2</sup> ]	Průměrná pevnost v tlaku [N.mm <sup>-2</sup> ]
RECEPTURA				
<b>AA</b>	2400	2420	81,5	86,5
	2430		91,5	
<b>BB</b>	2370	2380	60,5	74,5
	2390		88,0	
<b>CC</b>	2400	2380	85,5	77,0
	2350		78,0	
<b>DD</b>	2400	2410	73,0	73,0
	2410		68,0	
<b>EE</b>	2410	2400	75,0	71,5
	2390		68,0	
<b>FF</b>	2400	2400	71,5	72,5
	2390		73,5	
<b>GG</b>	2410	2390	71,5	73,0
	2380		74,5	

Tab. 19 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku betonu ve stáří 90 dnů



zkouška	OBJEMOVÁ HMOTNOST [kg.m <sup>-3</sup> ]	Průměrná objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]	PEVNOST V TLAKU [N.mm <sup>-2</sup> ]	Průměrná pevnost v tlaku [N.mm <sup>-2</sup> ]
RECEPTURA				
AA	2430	2410	94,0	88,0
	2380		81,5	
BB	2440	2430	86,0	84,0
	2410		81,5	
CC	2400	2390	95,5	87,0
	2380		78,5	
DD	2380	2370	84,0	77,5
	2360		73,0	
EE	2430	2420	81,5	77,0
	2400		74,0	
FF	2460	2420	100,0	85,5
	2380		71,0	
GG	2420	2410	79,5	79,0
	2400		78,0	

Tab. 20 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku betonu ve stáří 180 dnů

receptura	OBJEMOVÁ HMOTNOST [kg.m <sup>-3</sup> ]	Zkouška vodotěsnosti	
		V5	V8
		Hl. průsaku tl. vodou [mm]	Hl. průsaku tl. vodou [mm]
AA	2430	Bez průsaku	14
BB	2440	Bez průsaku	7
CC	2410	14	15
DD	2420	Bez průsaku	16
EE	2410	15	10
FF	2400	16	40
GG	2400	11	25

Tab. 21 Objemová hmotnost a hl. průsaku tlakovou vodou (V5 a V8)

Odolnost povrchu betonu vůči působení vody a CHRL				
Hodnota odpadu v [g.m <sup>-2</sup> ] a počet cyklů				
RECEPTURA	25	50	75	100
AA1 (metatakaolin)	26,3	44,8	49,5	51,3
BB1 (termosililika)	8,8	11,4	13,6	15,4
CC1 (popílek)	23,9	33,6	36,3	39,4
DD1 (cihlářské střepy)	9,3	18,6	22,1	29,1
EE1 (vápenec)	11,1	15,1	16,5	17,8
FF1 (křemičitý písek)	4,5	6,7	9,9	11,6
GG1 (serpentinit)	30,1	65,1	71,3	75,7

Tab. 22 Odolnost povrchu betonu proti působení vody a chemicky rozmrazovacích látek (CHRL); autom. zmrazování, 100 cyklů

Odolnost povrchu betonu vůči působení vody a CHRL								
Hodnota odpadu v [g.m <sup>-2</sup> ] a počet cyklů								
RECEPTURA	25	50	75	100	125	150	175	200
AA1 (metatakaolin)	3,6	5,3	9,8	14,2	20,9	30,3	37,8	42,7
BB1 (termosililika)	12,2	24,5	31,5	38,0	56,0	68,6	80,0	90,5
CC1 (popílek)	28,1	35,1	46,1	55,3	70,7	87,4	102,8	114,2
DD1 (cihlářské střepy)	16,1	22,2	32,7	41,4	58,8	77,1	91,5	101,5
EE1 (vápenec)	8,3	11,8	16,1	17,5	26,2	33,6	38,8	44,1
FF1 (křemičitý písek)	3,5	12,4	17,7	24,4	35,0	39,0	47,4	51,4
GG1 (serpentinit)	6,6	9,6	14,4	21,0	32,3	45,0	58,1	65,1

Tab. 23 Odolnost povrchu betonu proti působení vody a chemicky rozmrazovacích látek (CHRL); autom. zmrazování, 200 cyklů

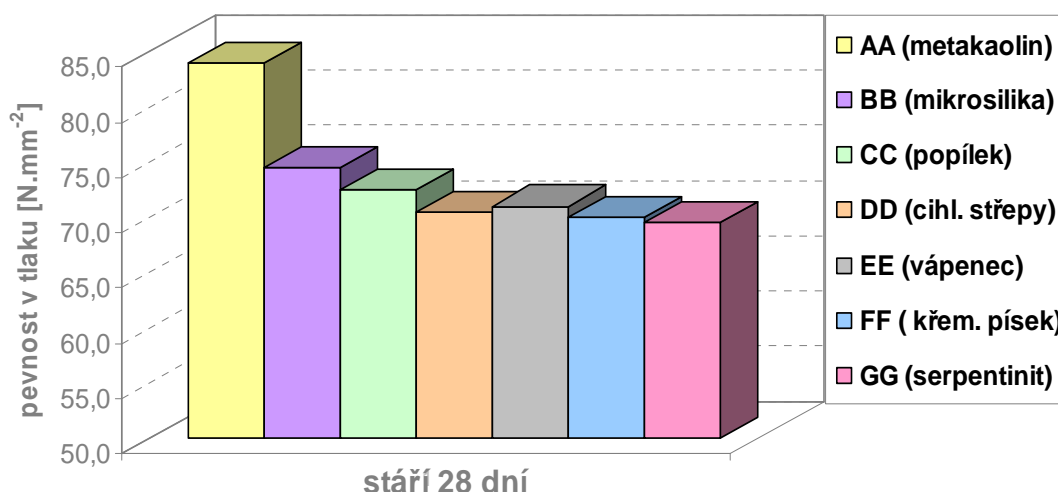
### 4.3.6 Shrnutí, diskuse

Užití jednotlivých příměsí do betonu má za následek zpravidla pozitivní vliv. U dané receptury pak může vlivem použité příměsi dojít ke zlepšení mechanických vlastností, utěsnění struktury a celkové hutnosti, pevnějšímu styku na rozhraní cementové pasty a kameniva, snižování propustnosti proti pronikání chloridů, potažmo i trvanlivosti.

V diplomové práci jsem porovnával jednotlivé příměsi a jejich účinek na pevnost v tlaku po 28, 90 a 180 dnech. Nejmarkantnější pozitivní vliv byl zpozorován u receptury, u které došlo k 15% náhradě cementu metakaolinem.

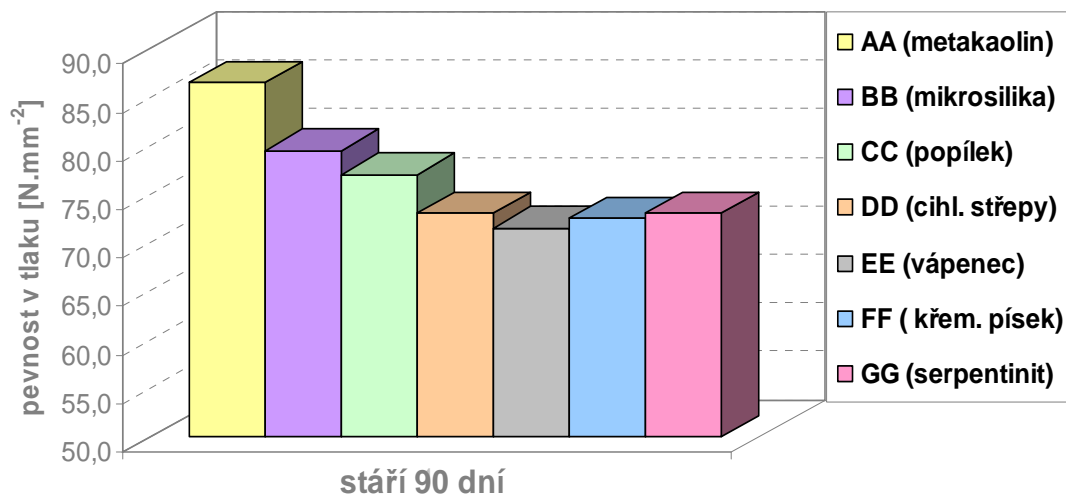
Po 28, 90 i 180 dnech dosahoval nejvyšších pevností. Jakmile dosáhly vzorky stáří 180 dnů, pevnostem vzorků z metakaolinu se vyrovnaly receptury s termosilikou a popílkem. Beton s popílkem měl sice pozvolnější vývoj, nicméně po 180 dnech dosahoval hodnot jako receptury s metakaolinem či termosilikou. Tento jev by se dal vysvětlit tím, že popílek má relativně pomalé pucolánové reakce. Podrobnější a názornější porovnání jednotlivých receptur a příměsí je uvedeno na následujících grafech.

#### Srovnání účinku jednotl. příměsí na pevnost v tlaku (28 dní)



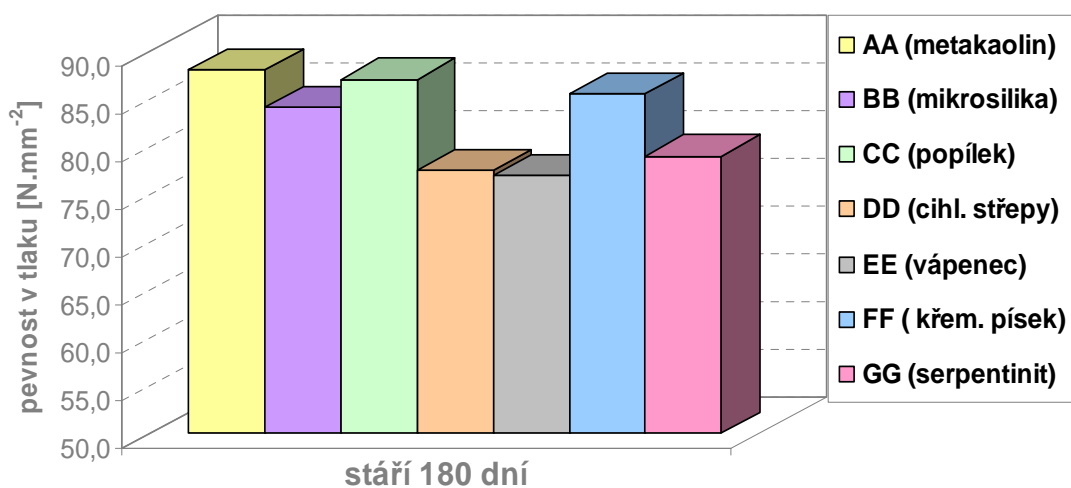
Graf 4 Grafické vyjádření pevnosti v tlaku u jednotlivých receptur (stáří 28 dní)

### Srovnání účinku jednotl. příměsí na pevnost v tlaku (90 dní)



Graf 5 Grafické vyjádření pevnosti v tlaku u jednotlivých receptur (stáří 90 dní)

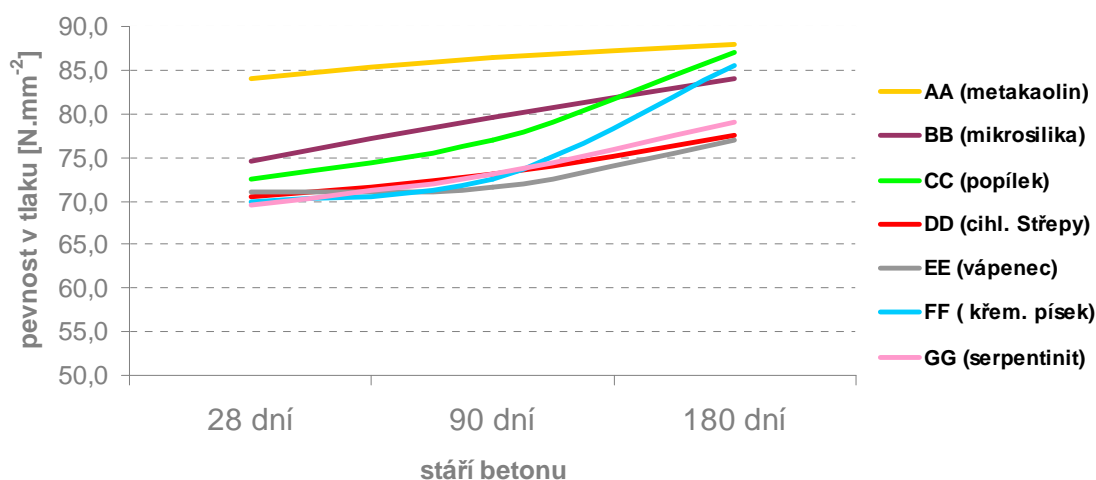
### Srovnání účinku jednotl. příměsí na pevnost v tlaku (180 dní)



Graf 6 Grafické vyjádření pevnosti v tlaku u jednotlivých receptur (180 dní)

Při výrobě zkušebních těles jsem zaznamenal odlišnosti v chování čerstvé betonové směsi než u běžných betonů. Všechny směsi vykazovali vysokou míru soudržnosti, neměli tendenci krvácet (bleeding betonu) ani tendenci se rozměšovat (segargace betonu). Směsi byli více či méně dobře zpracovatelné.

### Vývin pevnosti v tlaku v čase (28, 90 a 180 dnů)



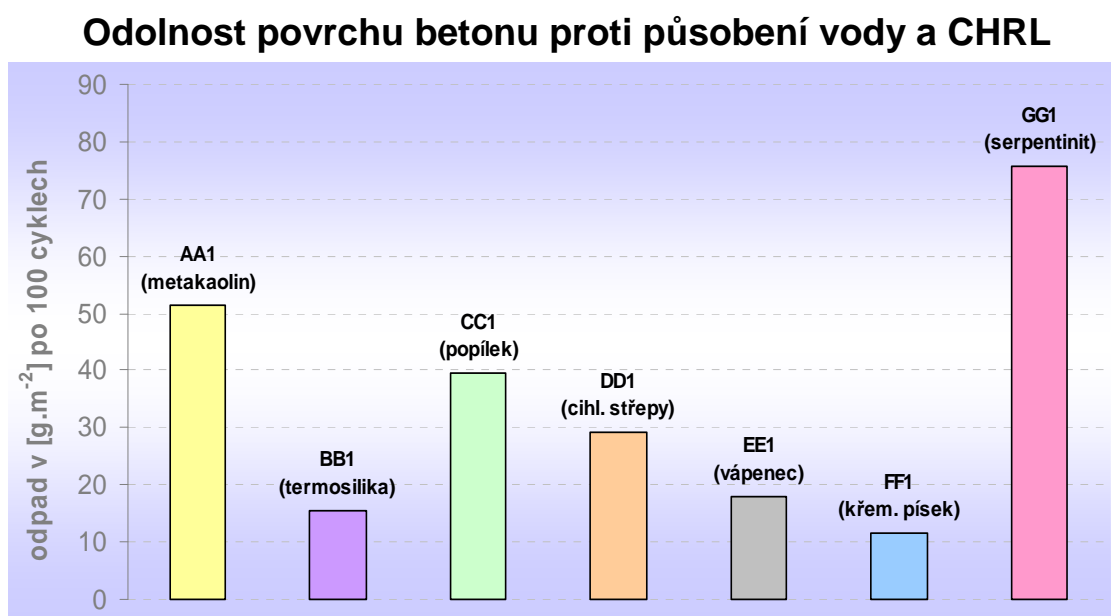
Graf 7 Grafické vyjádření závislosti pevnosti v tlaku na stáří betonu

I přesto nebo právě proto, že čerstvá směs betonu vykazovala dobrou zpracovatelnost, mohla se prodloužit doba vibrace.

Po 28 dnech sice nebylo u žádné z receptur dosaženo požadované pevnosti  $105 \text{ N.mm}^{-2}$  v tlaku, ostatně ani se to neočekávalo. Zkušební tělesa byla totiž zhotovována plněním čerstvé betonové směsi do plastových forem (o rozměrech  $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}$ ). Tyto formy mají kónusový tvar kvůli snadnějšímu odformování (vyfouknutí ztvrdlého betonu z formy pomocí vzduchu z kompresoru). Tato výrobní asymetrie zkušebních vzorků vede k nerovnovážné geometrii při zatížení v lisu. To má pak za následek i menší pevnosti.

Mimo pevnosti v tlaku se sledovali i další vlastnosti. Příměsi sloužili jako náhrada cementu a nikoliv k dosažení vyšších pevností. Cílem bylo jejich použitím docílit betonu nikoliv pouze betonu vysokopevnostního, nýbrž vysokohodnotného. Tudiž betonu takového, u kterého budou povýšeny další vlastnosti. A to se podařilo. Všechna zkušební tělesa obstála nadmíru dobře jak při zkoušce hloubky průsaku tlakovou vodou (V5), tak i při zkoušce V8. A ačkoliv je norma ČSN 73 1321 Stanovení vodotěsnosti betonu neplatná (byla zrušena v listopadu 2003) ledacos o vodotěsnosti betonu napoví. Podrobnější výsledky viz. kapitola 4.4.5.

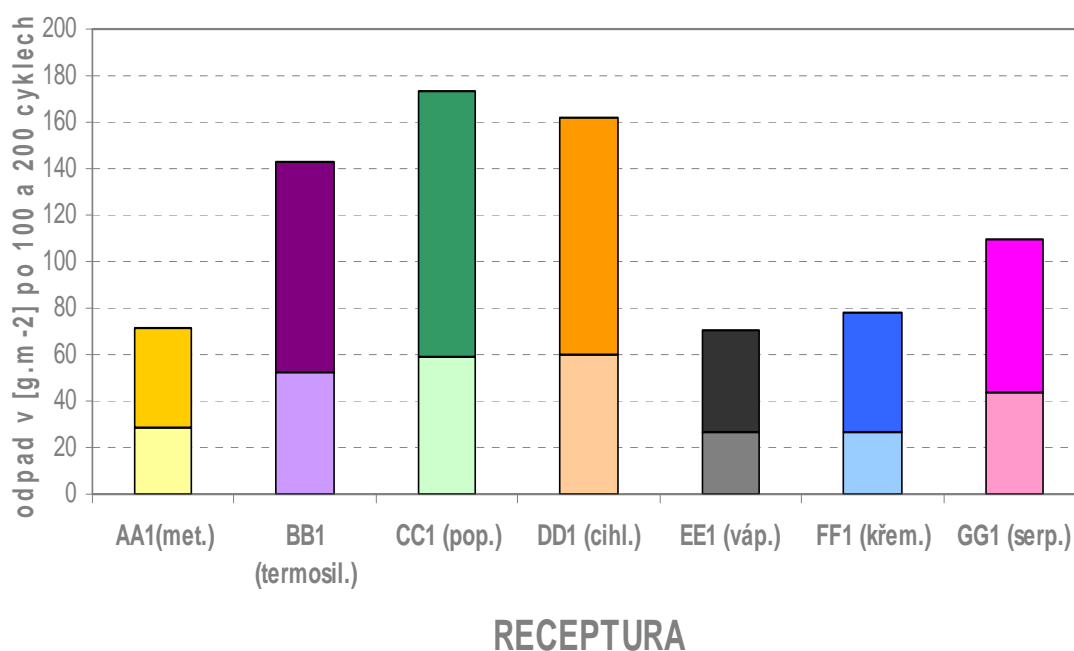
Velice úspěšně dopadla i zkouška odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemicky rozmrazovacích látek. Byla použita metoda A (automatické cyklování). Automatické cyklování probíhalo na dvou různých chladících zařízeních (jedno starší v laboratoři, druhé přímo v akreditované zkušební laboratoře při ÚTHD FAST VUT, Brno). Tímto krokem byla mimo jiné ověřena správnost a zajištěna nezávislost výsledků (graf 8 a 9).



Graf. 8 Odolnost povrchu betonu proti působení vody a chemicky rozmrazovacích látek (CHRL); autom. zmrazování, 100 cyklů (starší chladící zařízení v laboratoři)

Po 100 cyklech byly vzorky betonu buďto nenarušeny (splněn stupeň porušení 1; limitní hodnota odpadu  $50 \text{ g.m}^{-2}$ ) nebo byly narušeny jen velmi slabě (splněn stupeň porušení 2; limitní hodnota odpadu  $500 \text{ g.m}^{-2}$ ). Maximální naměřená hodnota se pohybovala jen kolem  $114 \text{ g.m}^{-2}$  až při 200 cyklech. Maximální hodnota odpadu při 100 cyklech činila  $75 \text{ g.m}^{-2}$  (a to jen v jednom případě u serpentinitu). I proto lze tvrdit, že odolnost zkušebních těles byla velmi dobrá. Přesnější a daleko podrobnější hodnoty odpadů jsou uvedeny v kapitole 4.4.5. a tabulkách (Tab. 22 a 23) výše v textu. Názornější srovnání pak v grafu na další straně.

### Odolnost povrchu betonu proti působení vody a CHRL



Tab. 9 Odolnost povrchu betonu proti působení vody a chemicky rozmrazovacích látek (CHRL); autom. zmrazování, (chladicí zařízení ve zkušebně při ÚTHD FAST VUT)

Skládaný graf:

světlou barvou (spodní sloupce v grafu) – hodnota odpadu po 100 cyklech  
tmavou barvou (horní sloupce v grafu) – hodnota odpadu po 200 cyklech

## 4.4 Zkoumání charakteru pórové struktury tlakovou rtuťovou porozimetrií

### 4.4.1 Metodika práce

Metoda rtuťové porozimetrie je založena na měření změny objemu (úbytku) rtuti v měřicí baňce (dilatometru). Úbytek rtuti je závislý na zvyšujícím se tlaku.

Objem měřených mikropórů vyjadřuje rozdíl mezi objemem rtuti původním a po provedené zkoušce. Princip měření lze popsat zhruba takto::

- Měření objemu mikropórů se provádí v měřicí baňce (dilatometru) přístroje do níž je vložen analyzovaný vzorek.
- Měřicí baňka (dilatometr) je zazátkována, vyvakuována a poté zaplněna rtutí až do definované výšky. Vakuací se z mikropórů vypudí veškerý vzduch, který by svým objemem zkresloval výsledky měření.
- Podstatnou roli pak hraje též přítomnost vlhkosti ve vzorku. Jestliže na hladinu rtuti působí rovnoměrně se zvyšující tlak, vniká rtuť postupně do pórů vzorku, a hladina rtuti ve vzorku klesá. Z rozdílu  $\Delta h$  a ze známého poloměru trubice baňky se vypočte měrný objem mikropórů.

OZNAČENÍ vzorku V GRAFU	M	N	O	P	R	Q
Složka a její množství pro recepturu: [kg.m <sup>-3</sup> ]	C30/37	C30/37 (+ CNTs)	C45/55	C45/55 (+ CNTs)	C90/105	C90/105 (+ CNTs)
CEM I 42,5 R	350	350	390	390	490	490
Plastifikátor Sika ViscoCrete -1035 CZ	2,8	2,8	3,3	3,3	6,4	6,4
Kamenivo 0-4	855	855	815	815	738	738
Kamenivo 4-8	-	-	175	175	185	185
Kamenivo 8-16	950	950	770	770	780	780
Matakaolin Mefisto K05	-	-	-	-	45	45
uhlíkové nanotrubičky, resp. * (2 % disperze)	-	0,021 (*resp. 1,05)	-	0,0234 (*resp. 1,17)		0,0294 (*resp. 1,47)
Voda	170	170	170	170	170	170
Skutečná dávka vody	119	119	124	124	125	125

Tab. 24 Přehled a označení jednotlivých zkoumaných vzorků a jejich receptur



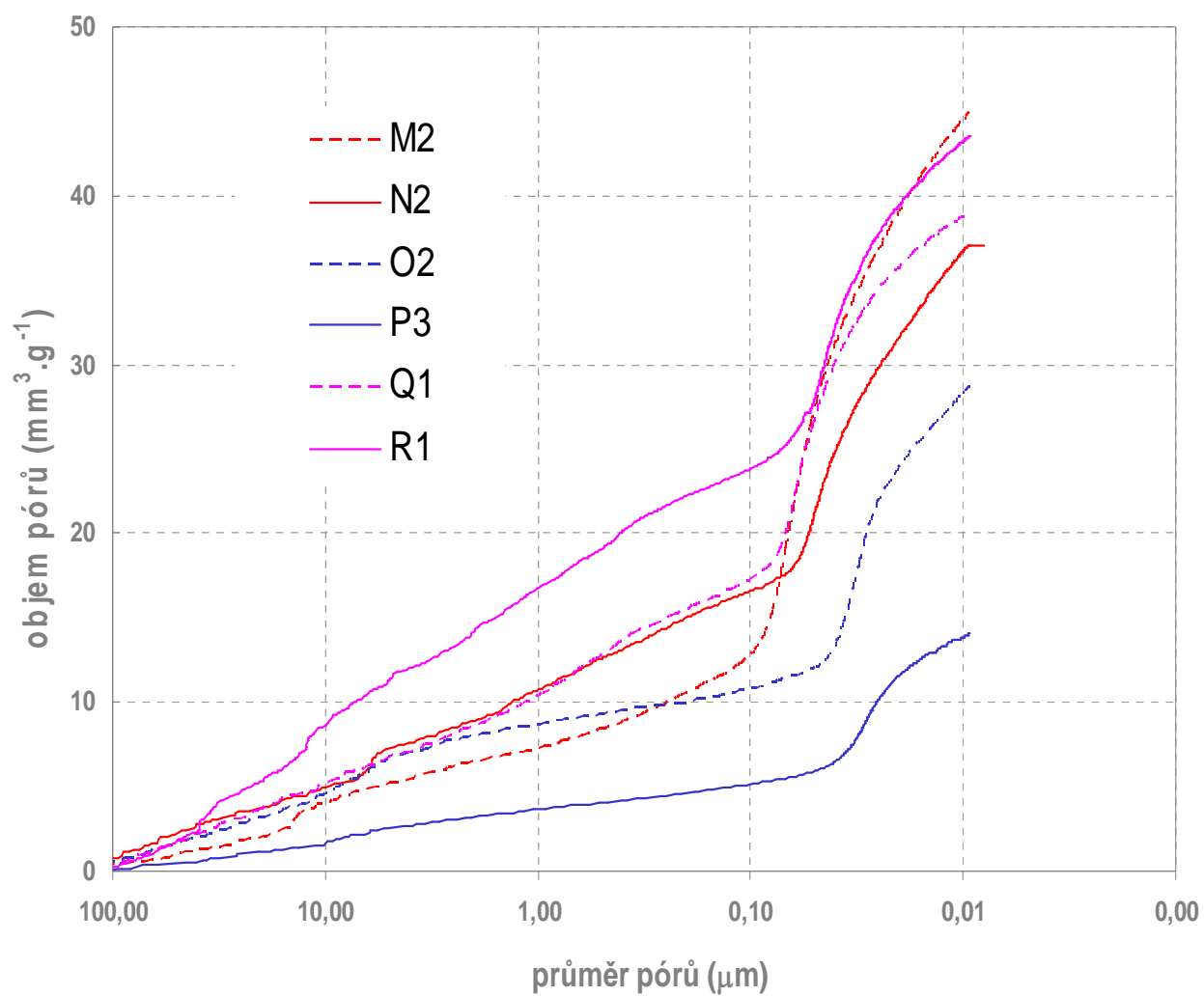
## 4.4.2 Naměřené hodnoty

<p>Sample name : M2 Date : 9.1.2012</p> <p>M2</p> <p>R E S U L T S</p> <p>Total cumulative volume (mm<sup>3</sup>/g) : 44,9219</p> <p>Total specific surface area (m<sup>2</sup>/g) : 4,192</p> <p>Average pore diameter (Micron) : 0,066996</p> <p>Total porosity (%) : 9,7366</p> <p>Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,16744</p> <p>Apparent density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,40124</p>	<p>Sample name : N2 Date : 5.1.2012</p> <p>R E S U L T S</p> <p>Total cumulative volume (mm<sup>3</sup>/g) : 37,0944</p> <p>Total specific surface area (m<sup>2</sup>/g) : 3,793</p> <p>Average pore diameter (Micron) : 0,04769</p> <p>Total porosity (%) : 8,5983</p> <p>Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,31794</p> <p>Apparent density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,53599</p> <p>Sample volume correction : 0,932973</p>
<p>Sample name : O2 Date : 9.1.2012</p> <p>R E S U L T S</p> <p>Total cumulative volume (mm<sup>3</sup>/g) : 28,774</p> <p>Total specific surface area (m<sup>2</sup>/g) : 3,158</p> <p>Average pore diameter (Micron) : 0,032499</p> <p>Total porosity (%) : 6,7135</p> <p>Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,33317</p> <p>Apparent density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,50108</p>	<p>Sample name : P3 Date : 9.1.2012</p> <p>R E S U L T S</p> <p>Total cumulative volume (mm<sup>3</sup>/g) : 14,0366</p> <p>Total specific surface area (m<sup>2</sup>/g) : 1,575</p> <p>Average pore diameter (Micron) : 0,026299</p> <p>Total porosity (%) : 3,4101</p> <p>Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,4294</p> <p>Apparent density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,51517</p>
<p>Sample name : Q1 Date : 9.1.2012</p> <p>Q1</p> <p>R E S U L T S</p> <p>Total cumulative volume (mm<sup>3</sup>/g) : 39,0512</p> <p>Total specific surface area (m<sup>2</sup>/g) : 2,771</p> <p>Average pore diameter (Micron) : 0,05595</p> <p>Total porosity (%) : 8,4718</p> <p>Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,1694</p> <p>Apparent density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,37019</p>	<p>Sample name : R1 Date : 9.1.2012</p> <p>R E S U L T S</p> <p>Total cumulative volume (mm<sup>3</sup>/g) : 43,5247</p> <p>Total specific surface area (m<sup>2</sup>/g) : 2,936</p> <p>Average pore diameter (Micron) : 0,046431</p> <p>Total porosity (%) : 9,3396</p> <p>Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,14582</p> <p>Apparent density (g/cm<sup>3</sup>) : 2,36688</p>

Tab. 25 Naměřené hodnoty při porozimetrii



Obr. 58 Fotografie měřící baňky (dilatometr) a přístroje Porotec Pascal 140/240



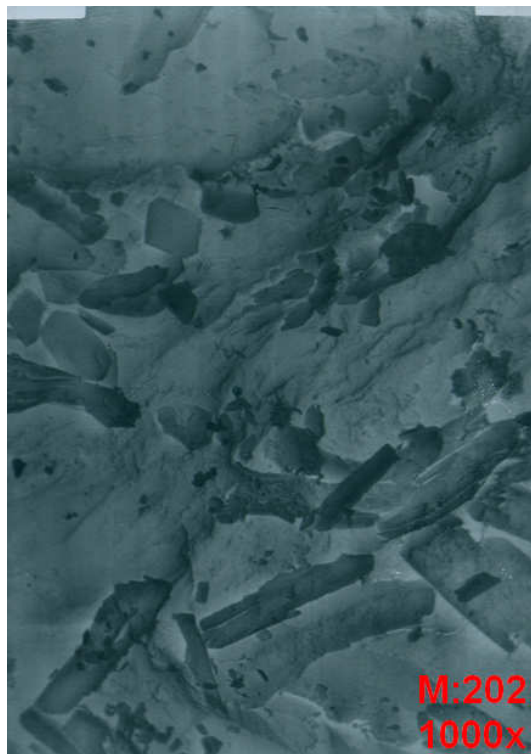
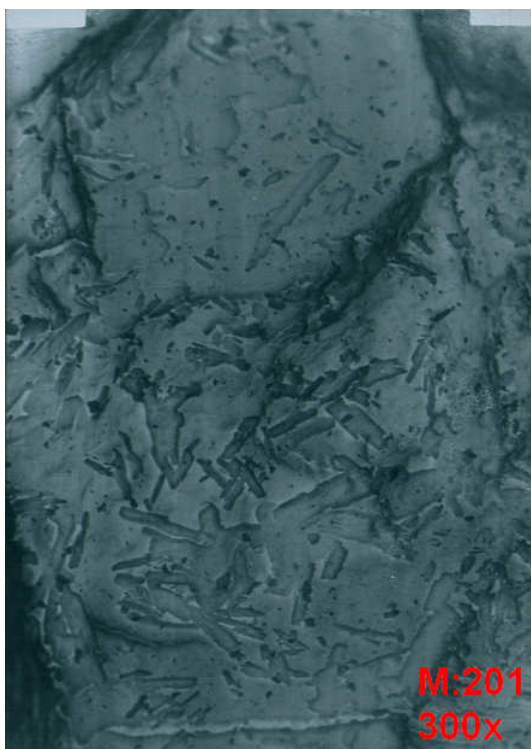
Gaf. 10 Měrný objem pórů v daném vzorku, potažmo v dané receptuře

## 4.5 Zkoumání charakteru mikrostruktury metodou REM (rastrovací elektronovou mikroskopií)

Charakter mikrostruktury metodou REM byl zkoumán na vzorcích, které byly odebrány z úlomků při zkoušení pevnosti v tlaku. Vhodné úlomky byly pokoveny (viz. kapitola 2.6) a byla na nich zkoumána mikrostruktura betonu na rastrovacím mikroskopu TESLA BS 301. Jednalo se o vzorky receptur referenčních a receptur s přídavkem uhlíkových nanotrubiček. Dosažitelná rozlišovací schopnost mikroskopu byla 6 nm. Mikrostruktura byla snímána na film, jenž byl později vyvolán a snímky převedeny za pomoci skeneru do elektronické podoby.

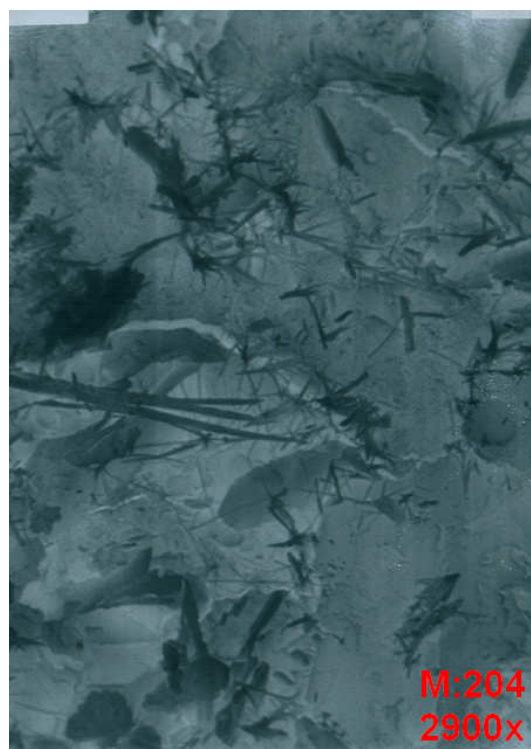
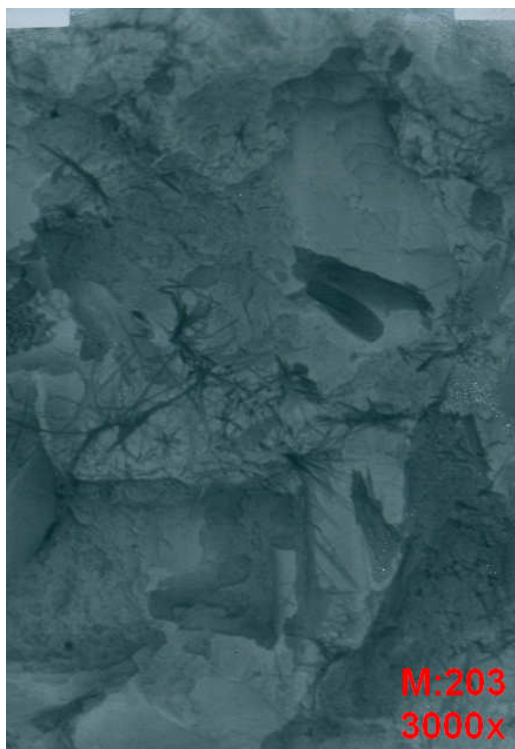
OZNAČENÍ FOTOGRAFIE Z MIKROSKOPU	M	N	O	P	R	Q
Složka a její množství pro recepturu: [kg.m <sup>-3</sup> ]	C30/37	C30/37 (+ CNTs)	C45/55	C45/55 (+ CNTs)	C90/105	C90/105 (+ CNTs)
CEM I 42,5 R	350	350	390	390	490	490
Plastifikátor Sika ViscoCrete -1035 CZ	2,8	2,8	3,3	3,3	6,4	6,4
Kamenivo 0-4	855	855	815	815	738	738
Kamenivo 4-8	-	-	175	175	185	185
Kamenivo 8-16	950	950	770	770	780	780
Matakaolin Mefisto K05	-	-	-	-	45	45
uhlíkové nanotrubičky, resp. * (2 % disperze CNTs) (Carbon Nanotubes by ARKEMA)	-	0,021 (*resp. 1,05)	-	0,0234 (*resp. 1,17)		0,0294 (*resp. 1,47)
Voda	170	170	170	170	170	170
Skutečná dávka vody	119	119	124	124	125	125

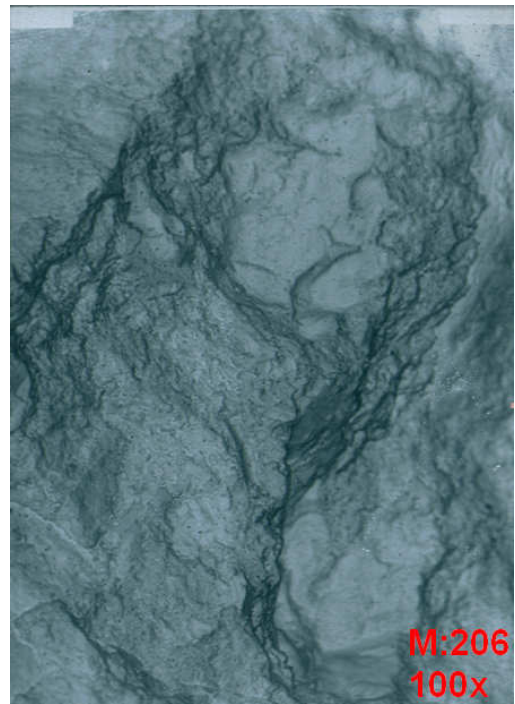
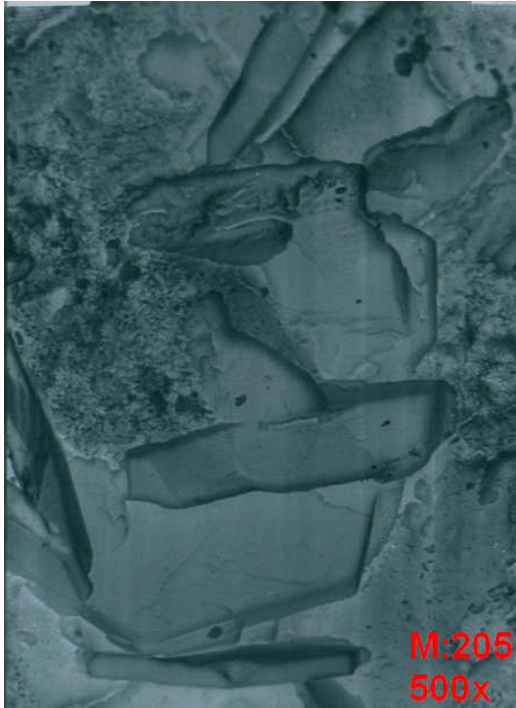
Tab. 24 Přehled a označení jednotlivých zkoumaných vzorků a jejich receptur



Morfologie, celkový popis vzorků M pořízených metodou REM při zvětšení 300x až 2900x vykazuje produkty hydratace cementu při reakci s přidávanými složkami.

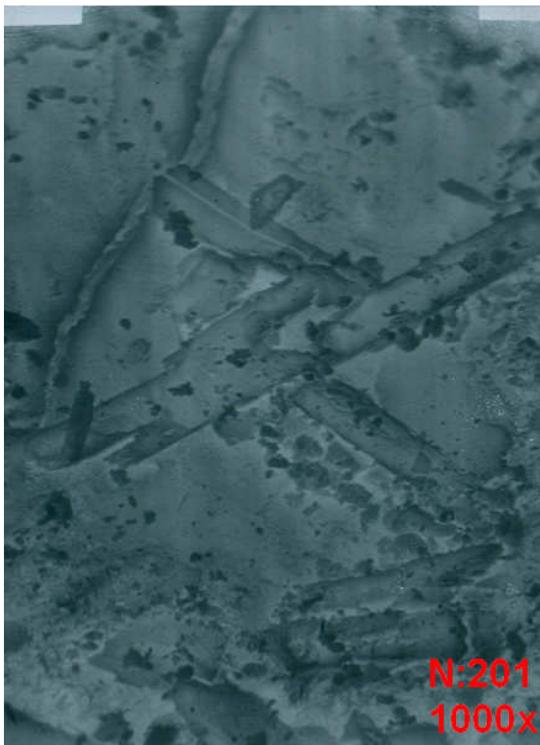
Na obrázcích je patrný portlandit  $\text{Ca(OH)}_2$  a jehličkovité krystaly ettringitu i přítomnost C-S-H fází bez určení I nebo II.



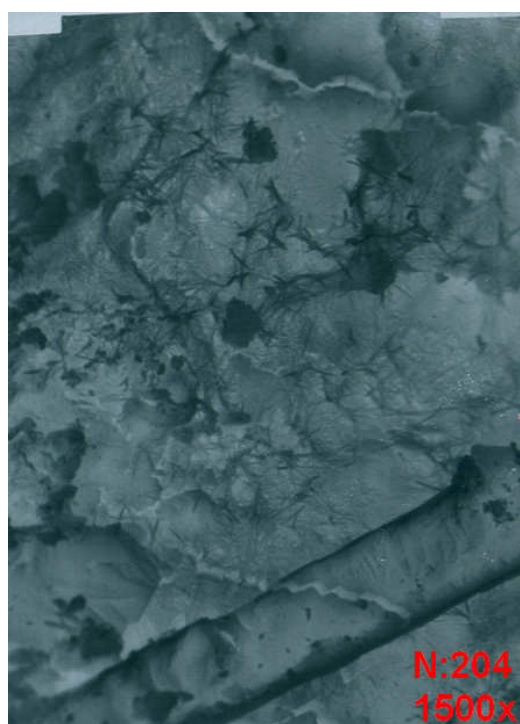


Na snímku M:206 při zvětšení 100x je patrná celková morfologie tohoto vzorku bez dutin a pórů.

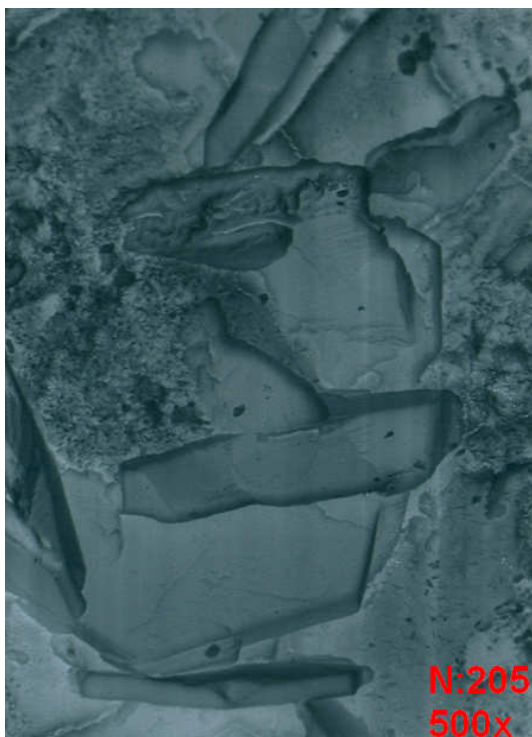
Morfologie vzorku N pořízená při zvětšení 500x až 1500x ukazuje na přítomnost zkorodovaných krystalů portlanditu a C-S-H fáze okolo.

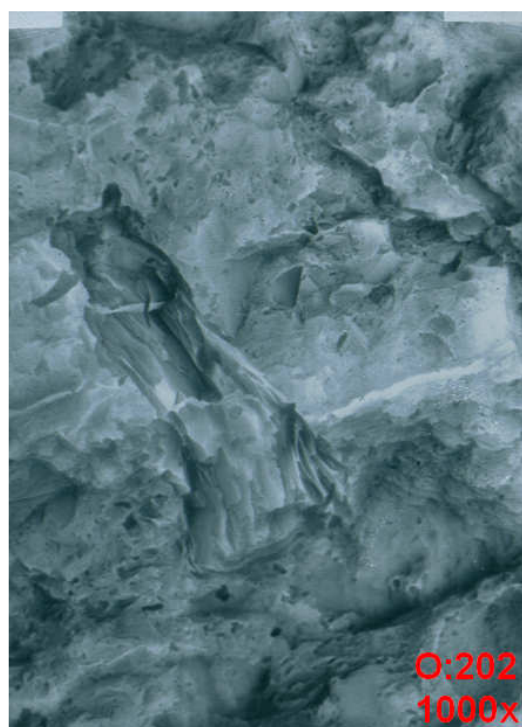
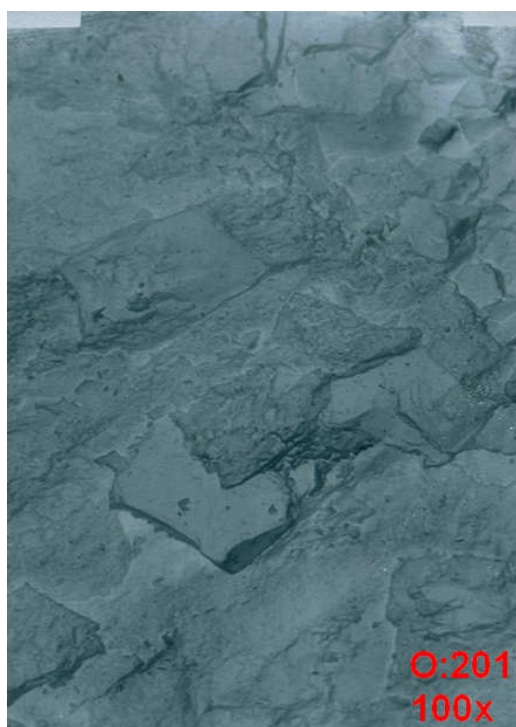




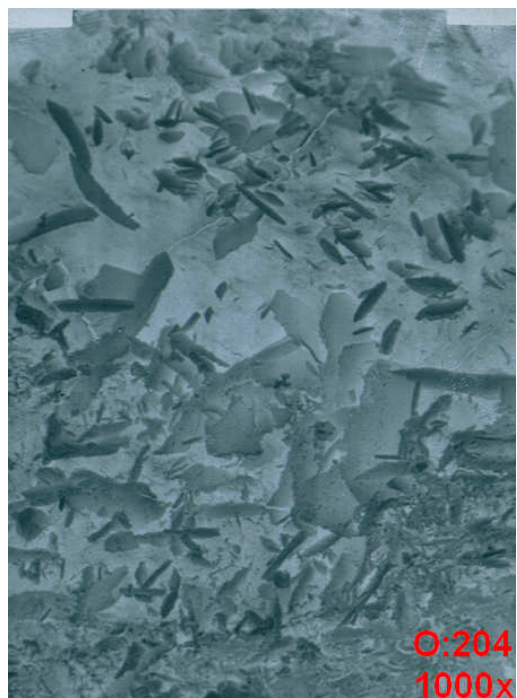
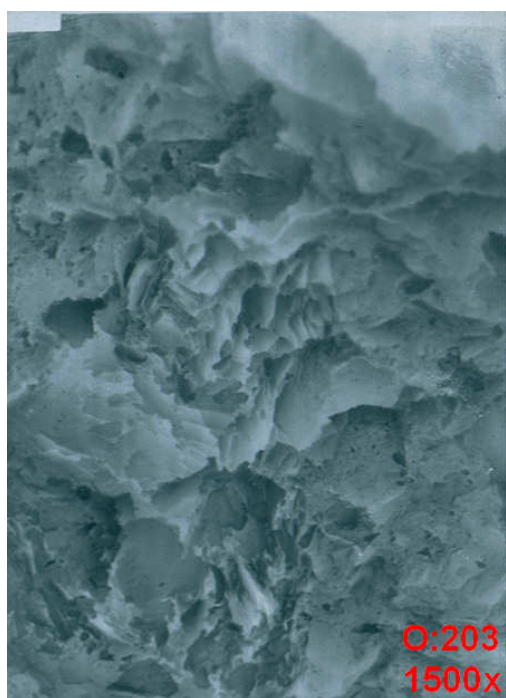


Nebyly zaznamenány žádné mikrotrhlíčky, i proto se jeví výsledná struktura jako velmi hutná. Na snímku N:205 jsou při zvětšení 500x patrné zkorodované, hypidiomorfně omezené krystalky portlanditu a na dalším snímku (N:206) je pozorovatelný pouze C-S-H gel.

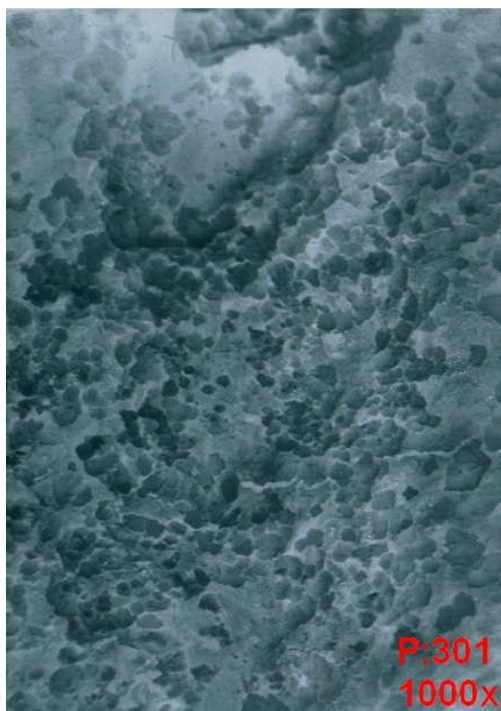
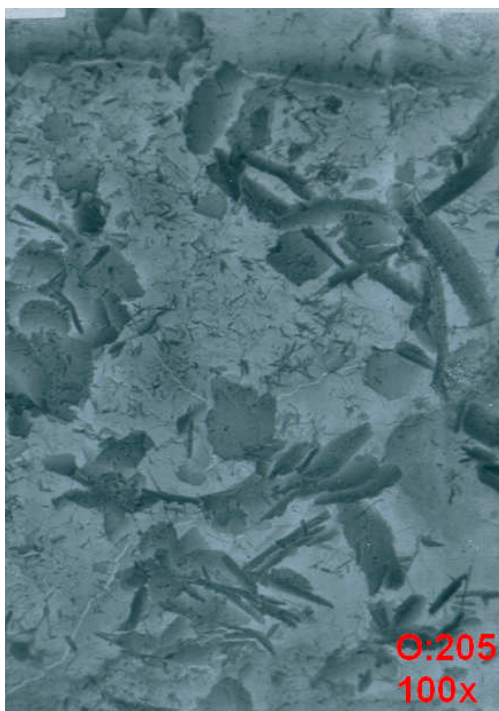




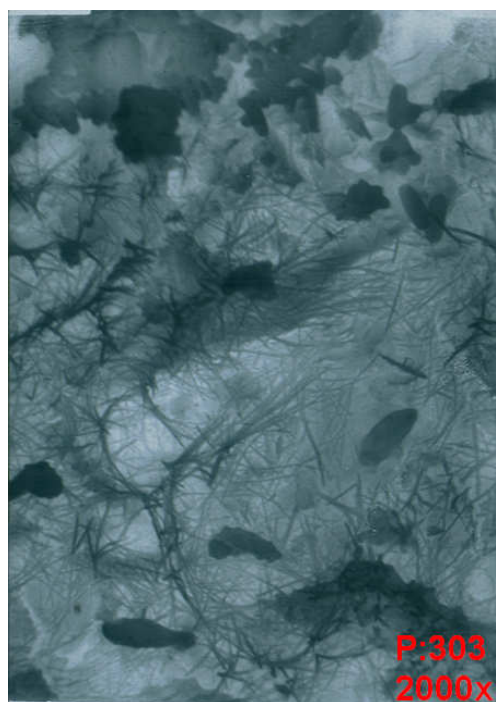
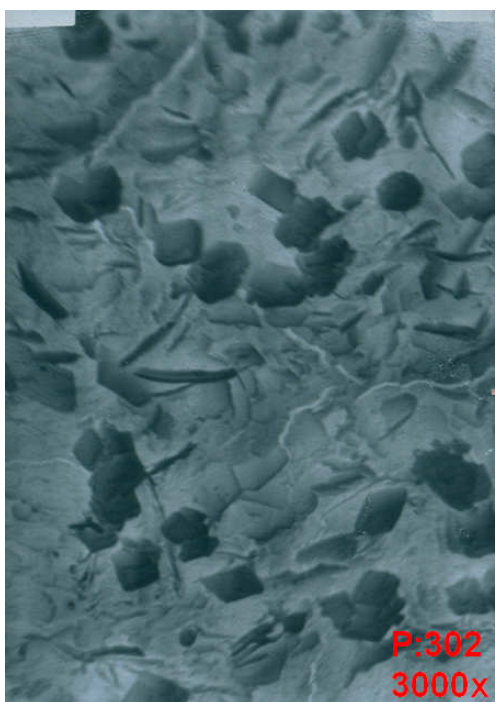
Morfologie vzorku O je zachycena na snímcích O:201 až 205 pořízených při zvětšení 100 až 1500x. Snímek s označením O:201 při zvětšení 100x ukazuje velmi hutnou strukturu bez patrných mikropórů a mikrotrhlinek. Na snímku O:202 je patrné narušené zrno kameniva, ke kterému došlo zřejmě při zjišťování tlakových pevností vzorku. Dále je patrný C-S-H gel.



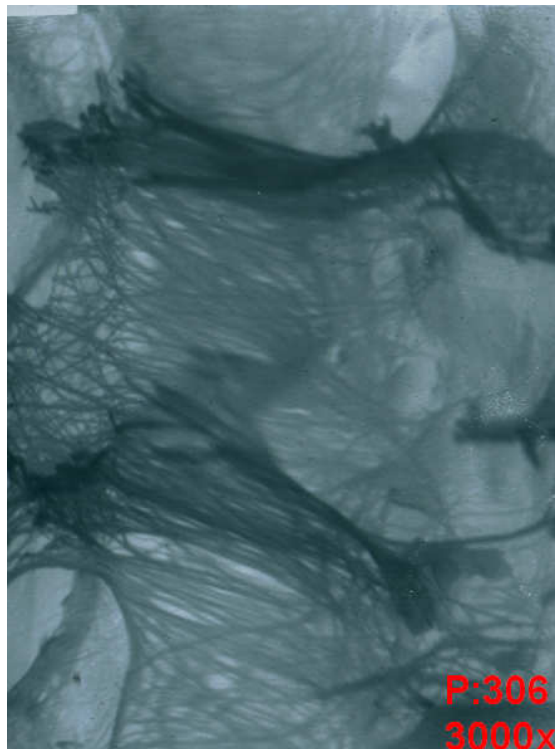
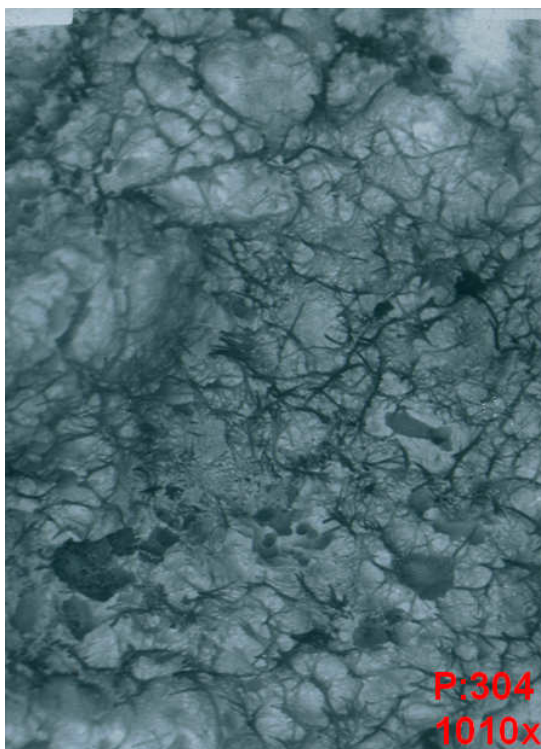




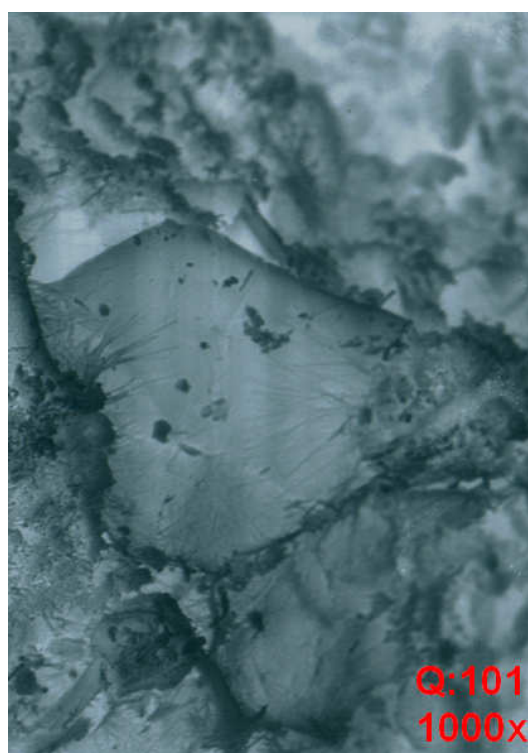
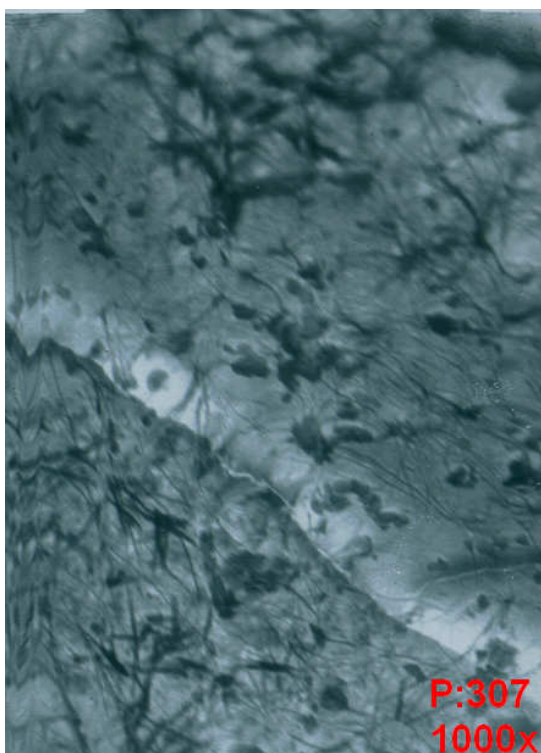
Vzorky O:204 a O:205 pořízené při zvětšení 1000x až 1500x vykazují přítomnost hypidiomorfních krystalů portlanditu, nepatrné jehličkovité krystalky ettringitu a přítomnost C-S-H fáze. Detail jen potvrzuje hutnou strukturu.

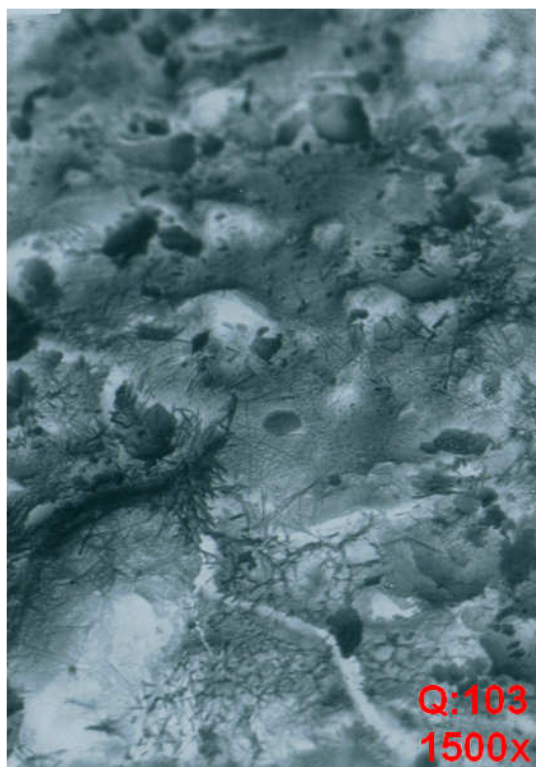
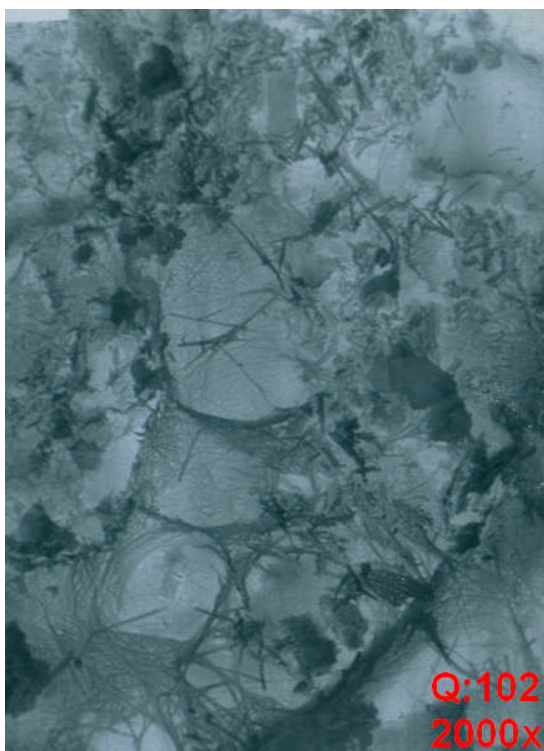




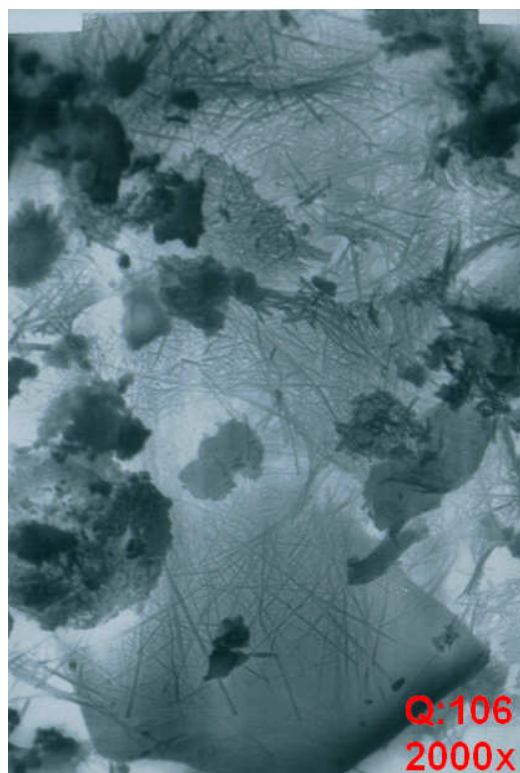
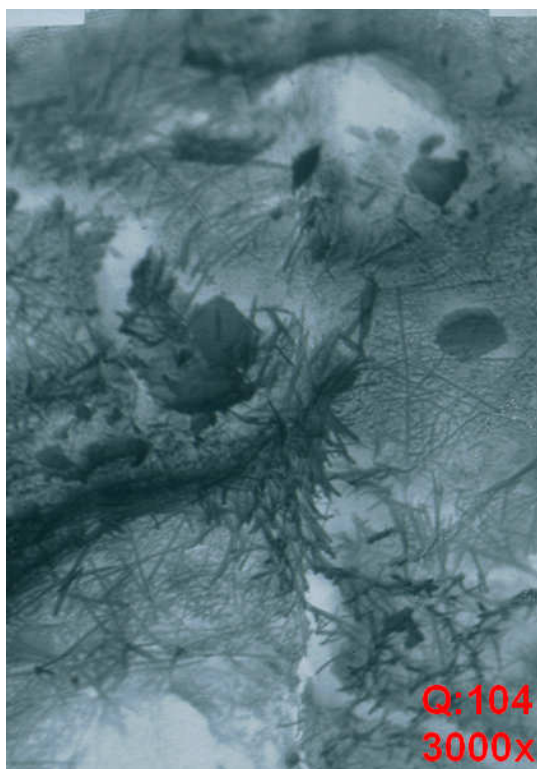


U vzorku P jsou na snímcích (301 až 304) při různých zvětšeních patrné produkty C-S-H (kalcium hydrosilikátů). Struktura je na pohled velmi hutná bez mikropórů a mikrotrhlin. Na snímcích O:303 a O:307 jsou patrné dobře vyvinuté jehličkovité krystalky ettringitu. Na snímku O:306 jsou pak identifikovatelná nanovlákná.

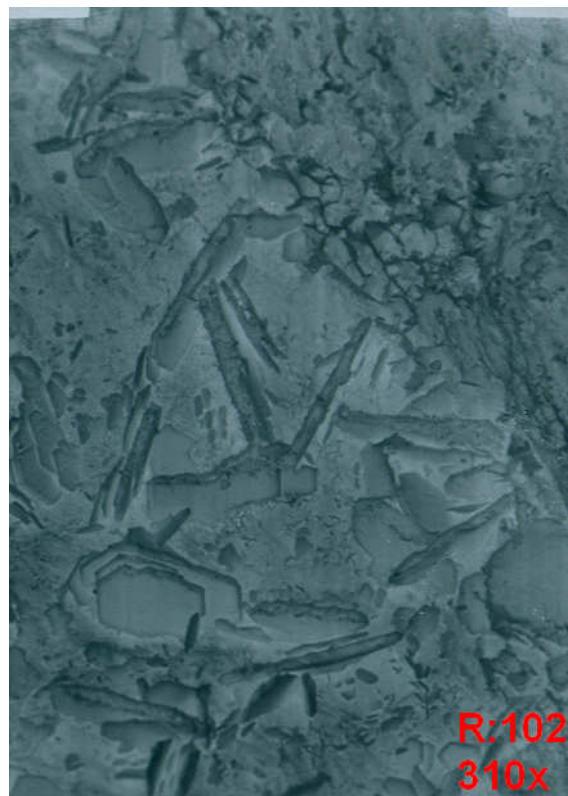
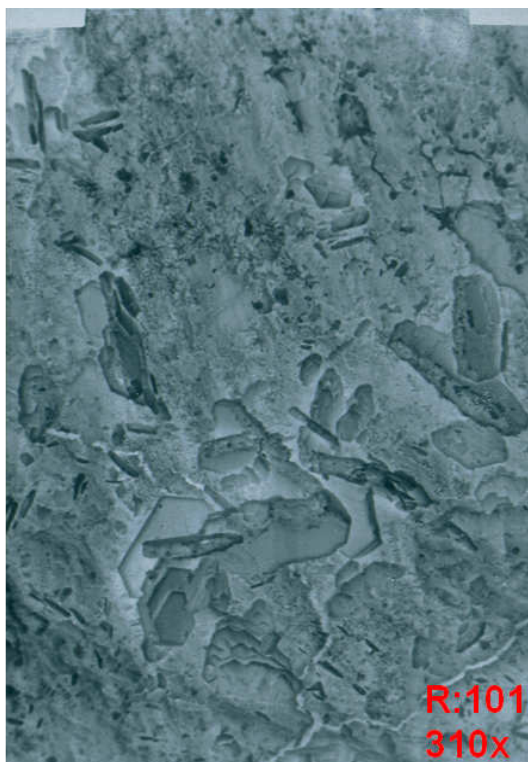




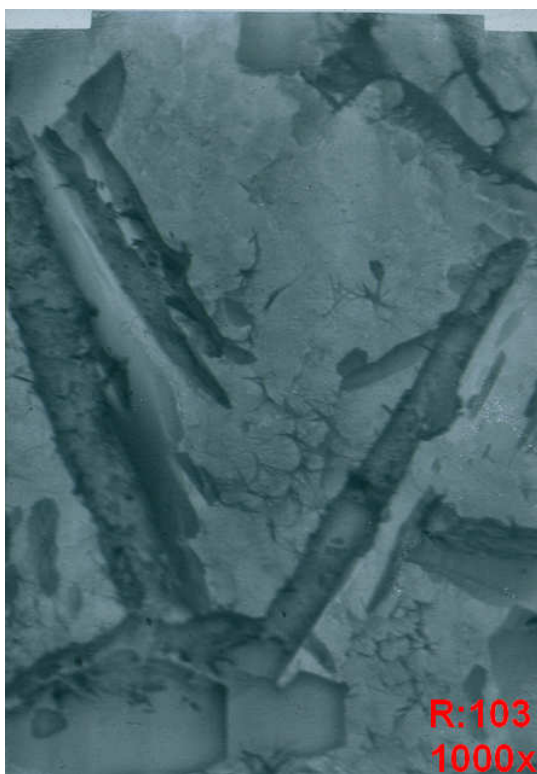
Morfologie vzorků Q:101 až Q:106 pořízených metodou REM při zvětšení 1000x až 2000x vykazuje přítomnost pseudohehexagonálně poměrně dobře omezených lupínků kaolinitu. Na některých snímcích jsou na povrchu těchto zrn jehličkovité krystalky ettringitu spolu s nanovláknky.

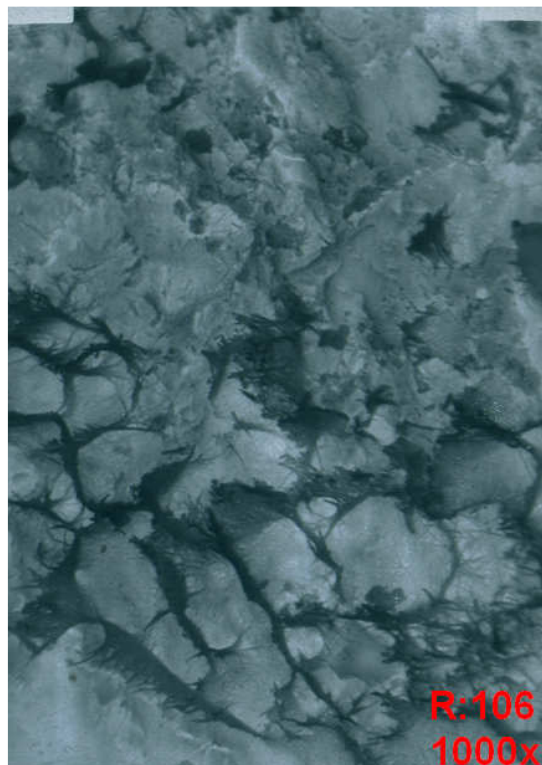
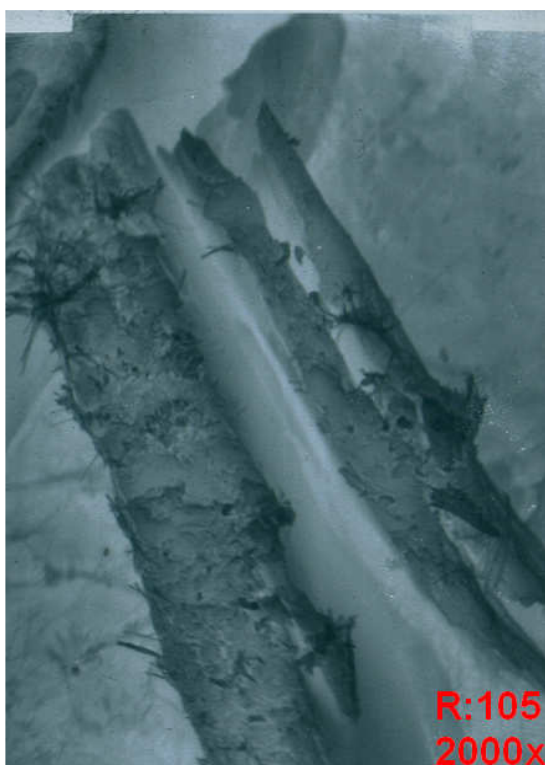




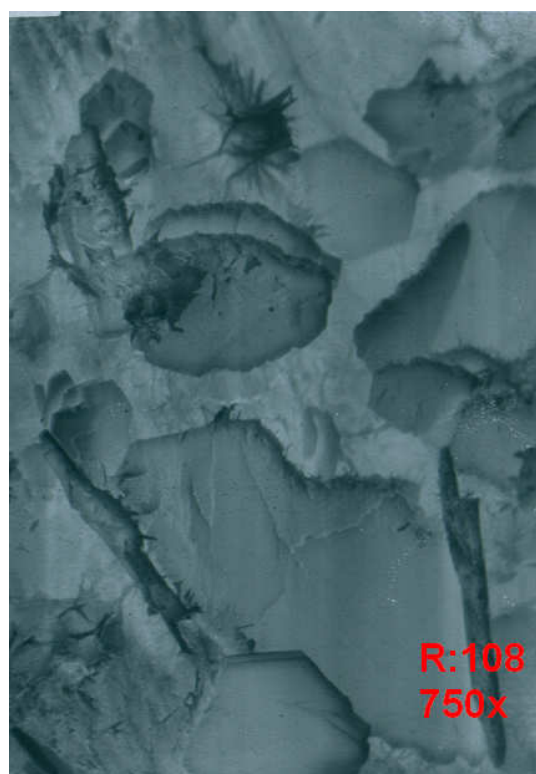
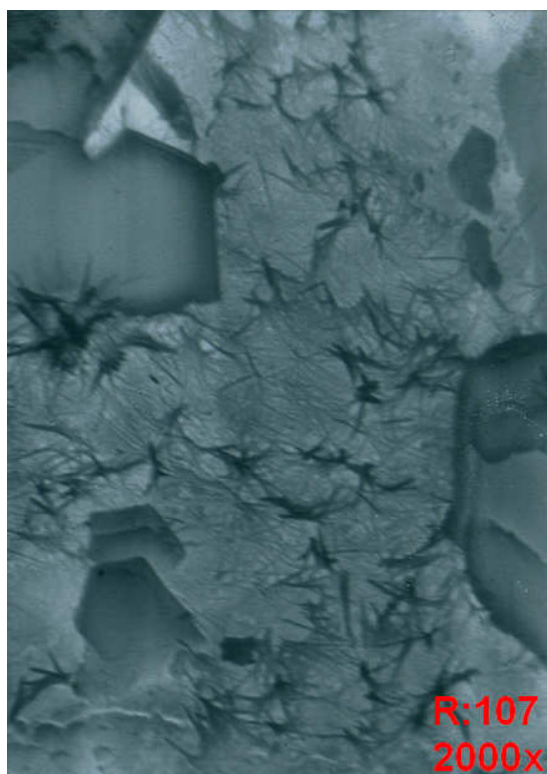


Celková morfologie vzorku R je znázorněna na snímcích R:101 a R:108.  
Na snímcích R:101, R:102 a R:103 jsou patrná hypidiomorfní zrna metakaolinitu.





Metakaolin v různé fázi koroze můžeme též zaznamenat n snímku R:107. Tvar zkorodovaných krystalů je rovněž patrný na snímku R:108, kde je navíc v dolní části snímku pozorovatelný hexagonální krystal portlanditu.



## 5 Závěr

Technologie dnes hýbou světem moderní doby. Stejně tak by se dalo tvrdit, že v blízké budoucnosti to budou právě nanotechnologie, které ubgrejdují (čili upraví, zlepší, rozšíří) technologie stávající ještě na vyšší úroveň. I proto by bylo dobré využít jejich potenciálu ať už v oblasti stavebního inženýrství, materiálového inženýrství, jakož i při přípravě betonu a jeho povýšení na beton vysokohodnotný.

Diplomová práce byla cílena právě na ověření možnosti využití nanočástic pro výrobu betonu. Věnoval jsem se problematice uhlíkových nanotrubiček (CNTs). Během experimentů vyvstal problém jak nanotrubice nejlépe rozmíchat, potažmo jakým postupem je úspěšně implementovat do betonové směsi, aby se dosáhlo jejich pozitivních účinků (zvýšení pevnosti, utěsnění struktury, celkové hutnosti). K řešení se dospělo a na základě konzultací byla vyhotovena míchací nádoba, která sloužila pro rozmíchání nanotrubic a k jejich zavedení do čerstvé směsi. Výsledky hrály více či méně ve prospěch uhlíkových nanotrubiček (zvýšení pevnosti v tlaku až o 25%) oproti recepturám referenčním (bez CNTs). Metodou rtuťové porozimetrie se studoval charakter pórové struktury. Rastrovací elektronovou mikroskopií se zase vyšetřovala mikrostruktura vzorků.

Důvod používat uhlíkové nanotrubice může být v situaci, kdy bychom chtěli posunout pevnostní třídu betonu o řád výše při zachování stávající dávky cementu. Další uplatnění nanotrubic se nabízí tehdy, pokud bychom si kladli za cíl snížit dávku cementu ale přitom všem neklesnout s pevnostmi dolů. Záviselo by už pak na konkrétní situaci a našem rozmyslu kterak a kam se užití nanotrubiček vyplatí. Bylo by pak otázkou která řešení jsou více ekonomičtější, potažmo by velice záviselo na ceně nanotrubiček.

Druhá část diplomové práce srovnává ještě další nanočástice (příměsi). Bylo vyhotoveno několik receptur, jež se od sebe odlišovali druhem příměsi a sloužili jako náhrada cementového pojiva. Čili za předpokladu nižších cen příměsí lze zde uvažovat o snižování dávek cementu, a tím betonu jak „zekonomičtit“, tak i „zekologičtit“. Beton by pak dostal přidanou hodnotu.

Mimo pevnosti v tlaku se sledovala také vodotěsnost betonu (V5 i V8) a taktéž odolnost povrchu proti chemicky rozmrazovacím látkám. Zkoušky prokázaly velmi dobrou odolnost všech receptur (vliv příměsí), jakož i jejich vodotěsnost a schopnost odolávat průsaku tlakové vody. Maximální naměřená hodnota odpadu po 200 cyklech u zkoušky CHRL se pohybovala jen kolem  $114 \text{ g.m}^{-2}$ . Maximální hodnota odpadu při 100 cyklech činila  $75 \text{ g.m}^{-2}$  (a v mnoha případech byly odpady ještě daleko nižší).

Tyto výsledky jsou nadmíru uspokojující, jelikož se tak potvrdil fakt pozitivního vlivu příměsí a jejich používáním při výrobě betonu se s nadsázkou otvírá nová dimenze trvanlivosti.

## 6 Seznam použité literatury

- [1] VLČ, Viktor. *Problematika navrhování reaktivních práškových silikátových kompozitů s pevnostmi 200 až 350 MPa : bakalářská práce*. Brno, 2010. 57 s. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí závěrečné práce doc. Ing. Rudolf Hela, CSc.
- [2] Hela, R. *Technologie betonu*, studijní opory pro studijní programy s kombinovanou formou studia, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Brno 2005
- [3] Hela, R. *Technologie betonu II*, studijní opory pro studijní programy s kombinovanou formou studia, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Brno 2007
- [4] PYTLÍK, P. : *Technologie betonu*  
Vysoké učení technické v Brně 2000  
ISBN 80-214-1647-5
- [5] Aïtcin, P. C. *Vysokohodnotný beton (High-Performance Concrete)*. 1. české vydání. Praha: Informační centrum ČKAIT, červen 2005. 320 p. Edice: Betonové stavitelství. Autorizovaný překlad pořízený z anglického vydání nakladatelství Spon Press, člena Taylor&Fracis Group. ISBN 80-86769-39-9.
- [6] Sičáková, A. et al. *New Generation Cement Concretes: Ideas, Design, Technology and Applications*. Technical University of Košice, Civil Engineering Faculty. June 2008. 156 p. ISBN 978-80-553-0040-5
- [7] Šmidrkal, J. *Tenzidy a detergenty dnes*  
Chem. Listy 93, 421 - 427 (1999)  
[online], [cit. 2011-10-24].  
Dostupné z:  
< [http://www.chemickelisty.cz/docs/full/1999\\_07\\_421-427.pdf](http://www.chemickelisty.cz/docs/full/1999_07_421-427.pdf) >.
- [8] NAVRÁTILOVÁ, E., *Vliv metakaolinu na vlastnosti vápenných omítek*. In: Sborník příspěvků semináře Metakaolin 2011, Brno: FAST VUT v Brně, 2011, 43–51. ISBN 978-80-214-4256-6.
- [9] PTICEN, F., *Perspektivy a možné směry vývoje metakaolinu*. In: Sborník příspěvků semináře Metakaolin 2011, Brno: FAST VUT v Brně, 2011, 59–64. ISBN 978-80-214-4256-6.

- [10] VAVRO, M., PTICEN, F., MEC, P. *Studium vlastností metakaolínů vyrobených z alternativních jílových surovin*. In: Sborník příspěvků semináře Metakaolin 2010, Brno: FAST VUT v Brně, 2010, 116–121. ISBN 978-80-214-4064-7.
- [11] HUBERTOVIÁ, M., *Metakaolin jako aktivní příměs do lehkého betonu*. In: Sborník příspěvků semináře Metakaolin 2007, Brno: FAST VUT v Brně, 2007, 59–64. ISBN 978-80-214-3339-7.
- [12] BENEŠOVÁ, H., VOLFOVÁ, P., PAVLÍKOVÁ, M. *Stanovení pucolánové aktivity alternativních silikátových pojiv*. In: Metakaolin 2010, Z. Keršner a P. Rovnaníková (ed.)
- [13] HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖRFER J. *Technologie keramiky*. 1.vydání. Praha: Vega, 2000, 287 stran. ISBN 80-900860-6-3.
- [14] Hurta, J. : Studium vlivu metakaolinu Mefisto K05 Juniorstav 2008 VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta stavební, Ludvíka Podéště 1875, 708 00 Ostrava-Poruba]
- [15] ROVNANÍK, P., ROVNANÍKOVÁ. P., Alternativní silikátové příměsi ve vztahu k obsahu . CIDAES, Brno: FAST VUT v Brně, 2007  
[online], [cit. 2011-11-10].  
Dostupné z:  
< [http://www.cideas.cz/free/okno/technicke\\_listy/4tlv/TL07CZ\\_1132-15.pdf](http://www.cideas.cz/free/okno/technicke_listy/4tlv/TL07CZ_1132-15.pdf) >.
- [16] KOŠŤÁKOVÁ., E., *prezentace Nanomateriály* KNT, FT, Technická univerzita Liberec.  
[online], [cit. 2011-7-30].  
Dostupné z:  
< <http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/nanotex.htm> >.
- [17] Obrázek  
Dostupné z:  
< [http://science.uwaterloo.ca/~foldvari/research\\_program/index.html](http://science.uwaterloo.ca/~foldvari/research_program/index.html) >.
- [18] KOŠŤÁKOVÁ., E., *prezentace Nanomateriály* KNT, FT, Technická univerzita Liberec.  
[online], [cit. 2011-7-30].  
Dostupné z:  
<[http://www.ft.vslib.cz/depart/knt/web/index.php?option=com\\_docman&task=cat\\_view&gid=44&dir=DESC&order=name&Itemid=36&limit=5&limitstart=5](http://www.ft.vslib.cz/depart/knt/web/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=44&dir=DESC&order=name&Itemid=36&limit=5&limitstart=5) >.



- [19] Obrázek  
Dostupné z:  
< <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/equilibriumstructure.html> >.
- [20] Makar, J.M.; Beaudoin, J.J. : *Carbon nanotubes and their application in the construction*  
NRCC-46618  
A version of this document is published in  
1st International Symposium on Nanotechnology in Construction,  
Paisley, Scotland, June 22-25, 2003, pp. 331-341  
[online], [cit. 2011-10-1].  
Dostupné z:  
< <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/ircpubs> >.  
<http://www.nrc-cnrc.gc.ca/obj/irc/doc/pubs/nrcc46618/nrcc46618.pdf>
- [21] Obrázek  
Dostupné z:  
< [http://sas-origin.onstreammedia.com/origin/kavlifoundation/Pictures/pix\\_na\\_si.jpg](http://sas-origin.onstreammedia.com/origin/kavlifoundation/Pictures/pix_na_si.jpg) >.
- [22] Obrázek  
Dostupné z:  
< <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/quickfacts.html> >.
- [23] *Přednášky k předmětu TNA*  
[online], [cit. 2011-8-10].  
Dostupné z:  
< <http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/nanotex.htm> >.
- [24] Korzhenko.A., Yakovlev, G. I., : *Modification of the cement concrete with multilayer nanotubes.*  
Third International Conference on NANO-TECHNOLOGY IN CONSTRUCTION  
(NTC 2011)  
NANO-TECHNOLOGY FOR ECO-FRIENDLY AND DURABLE CONSTRUCTION"  
17-18 April 2011  
Cairo-Egypt

- [25] T.S.M., Al-Saud. T. S. M., Bin Hussain, M.A.A., : *Some methods of dispersion of carbon nanomaterials for concrete*  
Third International Conference on NANO-TECHNOLOGY IN CONSTRUCTION  
(NTC 2011)  
NANO-TECHNOLOGY FOR ECO-FRIENDLY AND DURABLE CONSTRUCTION”  
17-18 April 2011  
Cairo-Egypt  
HOW NANOTECHNOLOGY CAN CHANGE CONCRETE INDUSTRY
- [26] Zaki. S. I., Ragab. Khaled. S., :*How nanotechnology can change concrete industry.*  
Third International Conference on NANO-TECHNOLOGY IN CONSTRUCTION  
(NTC 2011)  
NANO-TECHNOLOGY FOR ECO-FRIENDLY AND DURABLE CONSTRUCTION”  
17-18 April 2011  
Cairo-Egypt
- [27] Obrázek  
Dostupné z:  
< <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/vlakna> >.
- [28] O’CONNELL, M. J. : *Carbon Nanotubes, properties and applications.*  
Anglické vydání. New York: Taylor & Francis, 2006. 319 p.  
ISBN 0-8493-2748-2.
- [29] SOBOLEV, K., SHAH, S. P. : Nanotechnology of concrete: Recent Developments and future perspectives  
American Concrete Institut 2008.  
SP-254  
159 p.  
P.O. Box 9094  
Farmington Hills, Michigan 48333-9094.  
Printed in the United States of America  
Card Number: 2008936318  
ISBN: 978-0-87031-299-1

- [30] Obrázek  
Dostupné z:  
< <http://barrande.nm.cz/index.php?p=6> >.
- [31] DUFKA, A., NOVÁK, J. *Laboratorní experimentální metody*, studijní opory pro studijní programy s kombinovanou formou studia, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Brno 2007
- [32] Nanotechnologie  
Dostupné z:  
< <http://wikipedia.org> >.
- [33] ŠAŠEK, L., BARTUŠKA, M. : *Laboratorní metody v oboru silikátů*  
Vydání první  
Praha 1981  
SNTL – nakladatelství technické literatury  
328 stran  
ALFA, VYDAVATELSTVO TECHNICKEJ A EKONOMICKEJ  
LITERATURY, BRATISLAVA  
Typové číslo L23-B2-V-31-/82072
- [34] Keller A., Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films, *Acc. Chem. Res.* 1995,28, 503-508.
- [35] Einaga H., Futamura S., Ibusuki T., Photocatalytic decomposition of benzene over TiO<sub>2</sub> in a humidified airstream, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 4903-4908.
- [36] Maggos Th., Kotzias D., Bartzis J. G., Leva P., Bellintani A., Vasilakos Ch.; Investigations of TiO<sub>2</sub> - containing construction materials for the decomposition of NO<sub>x</sub> in environmental chambers; Urban Air Quality Conference, Valencia, Spain, 2005.
- [37] Chen D. H., Li K-Y, Yuan R.; Photocatalytic Coating on Road Pavements/Structures for NO<sub>x</sub> Abatement; Texas Air Research Center, Lamar University, 2007.

## 7 Seznam obrázků

- Obr. 1. Schéma elektrické dvojvrstvy na povrchu tuhé látky
- Obr. 2. Lamely hexagonálních krystalů monosulfátu Ca-aluminátu a jehličkovitých krystalů ettringitu
- Obr. 3. Adsorpční isoterma a  $\zeta$ -potenciál Na-lignosulfonátu na povrchu monosulfátu Ca-aluminátu
- Obr. 4. Schématická struktura makromolekul sulfonovaných naftalenformaldehydových derivátů (SNF) a jejich adsorpce na povrchu zrn cementu
- Obr. 5. Schématická struktura makromolekul akrylátového polymeru (AP) a jeho adsorpce na povrchu zrn cementu
- Obr. 6. Závislost  $\zeta$ -potenciálu cementového tmelu na dávce superplastifikátoru (Malhotra)
- Obr. 7 Mikrostruktura metakaolinu K05 elektronovým rastrovacím mikroskopem
- Obr. 8 Mikrostruktura metakaolinu MK40 elektronovým rastrovacím mikroskopem
- Obr. 9 Množství  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  spotřebované při pucolánové reakci vztaženo na celkový obsah  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vzniklý při hydrataci cementu.
- Obr. 10. Formy uhlíkových materiálů
- Obr. 11. Vyobrazení jednostěnné a mnohostěnné nanotrubičky
- Obr. 12. Vyobrazení SWNT (uzavřené konce nanotrubičky)
- Obr. 13. japonský fyzik Sumio Iijima
- Obr. 14: Vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky Graphistrength™:
- Obr. 15. Graf závislosti pevnostních charakteristik na obsahu mnohostěnných uhlíkových nanotrubiček Graphistrength™
- Obr. 16. Mikrostruktura cementové matrice (jemná struktura zrna betonu)
- Obr. 17. Morfologie novotvarů na mezi fázovém rozhraní zrna
- Obr. 18. Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu
- Obr. 19. Schématické znázornění interakce svazku primárních elektronů s hmotou vzorku
- Obr. 20. Ukázka mého vzorku, připraveno pro REM analýzu. Vzorek je pokryt vrstvičkou kovu
- Obr. 21. Měřicí rastrovací mikroskop TESLA BS 301 a ovládání celého zařízení
- Obr. 22. Soustavy optické a elektronové mikroskopie a schématické vyjádření TEM (transmisní, prozařovací) a SEM (skenovací, rastrovací) elektronové mikroskopie
- Obr. 23. Fotografie nádoby a míchadla
- Obr. 24. Fotografie nádoby a míchadla
- Obr. 25. Míchací aparatura

## 8 Seznam tabulek

- Tab. 1. Rozpustnost a difúze základních minerálů cementu
- Tab. 2. Srovnání mechanických vlastností
- Tab. 3 RECEPURA pro betonovou směs pevnostní třídy C30/37
- Tab. 4 Srovnání implementace CNTs do betonu
- Tab. 5 RECEPURA pro betonovou směs pevnostní třídy C30/37.  
Referenční receptura (bez CNTs) a receptura s přídavkem CNTs.
- Tab. 6 Tabulka objemové hmotnosti čerstvé betonové směsi pro beton  
pevnostní třídy C30/37. Referenční receptura (bez CNTs) a receptura  
s přídavkem CNTs.
- Tab. 7 RECEPURA pro betonovou směs pevnostní třídy C45/55.  
Referenční receptura (bez CNTs) a receptura s přídavkem CNTs.
- Tab. 8 Tabulka objemové hmotnosti čerstvé betonové směsi pro beton  
pevnostní třídy C45/55. Referenční receptura (bez CNTs) a receptura  
s přídavkem CNTs.
- Tab. 9 RECEPURA pro betonovou směs pevnostní třídy C90/105.  
Referenční receptura (bez CNTs) a receptura s přídavkem CNTs.
- Tab. 10 Tabulka objemové hmotnosti čerstvé betonové směsi pro beton  
pevnostní třídy C90/105. Referenční receptura (bez CNTs) a receptura  
s přídavkem CNTs.
- Tab. 11 Objemová hmotnost a pevnost ve stáří 28, 90 a 180 dnů
- Tab. 12 Objemová hmotnost a hl. průsaku tlakovou vodou (V5) ve stáří 28dnů
- Tab. 13 Objemová hmotnost a pevnost ve stáří 28, 90 a 180 dnů
- Tab. 14 Objemová hmotnost a hl. průsaku tlakovou vodou (V5) ve stáří 28dnů
- Tab. 15 Objemová hmotnost a pevnost ve stáří 28, 90 a 180 dnů
- Tab. 16 Objemová hmotnost a hl. průsaku tlakovou vodou (V5) ve stáří 28dnů
- Tab. 17 Porovnání jednotlivých receptur s danou příměsí.
- Tab. 541 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku betonu ve stáří 28 dnů
- Tab. 19 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku betonu ve stáří 90 dnů
- Tab. 20 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku betonu ve stáří 180 dnů
- Tab. 21 Objemová hmotnost a hl. průsaku tlakovou vodou (V5 a V8)
- Tab. 22 Odolnost povrchu betonu proti působení vody a chemicky  
rozmrazovacích látek (CHRL); autom. zmrazování, 100 cyklů
- Tab. 23 Odolnost povrchu betonu proti působení vody a chemicky  
rozmrazovacích látek (CHRL); autom. zmrazování, 200 cyklů
- Tab. 24 Přehled a označení jednotlivých zkoumaných vzorků a jejich receptur
- Tab. 25 Naměřené hodnoty při porozimetrii

## 9 Seznam grafů

Graf 1 Grafické vyjádření optimální varianty implementace CNTs do betonu

Graf 2 Grafické vyjádření pevnosti v tlaku u jednotlivých receptur a stáří betonu

Graf 3 Grafické vyjádření závislosti pevnosti v tlaku na stáří betonu

Graf 4 Grafické vyjádření pevnosti v tlaku u jednotlivých receptur (stáří 28 dní)

Graf 5 Grafické vyjádření pevnosti v tlaku u jednotlivých receptur (stáří 90 dní)

Graf 6 Grafické vyjádření pevnosti v tlaku u jednotlivých receptur (180 dní)

Graf 7 Grafické vyjádření závislosti pevnosti v tlaku na stáří betonu

Graf. 8 Odolnost povrchu betonu proti působení vody a chemicky rozmrazovacích látek (CHRL); autom. zmrazování, 100 cyklů (starší chladicí zařízení v laboratoři)

Tab. 9 Odolnost povrchu betonu proti působení vody a chemicky rozmrazovacích látek (CHRL); autom. zmrazování, (chladicí zařízení ve zkušebně při ÚTHD FAST VUT)

Gaf. 10 Měrný objem pórů v daném vzorku, potažmo v dané receptuře

## 10 Seznam použitých zkratek a symbolů

apod. – a podobně  
atd – a tak dále  
autom. – automatický  
bubl. – bublinka  
cca – asi, přibližně  
cem. – cement, cementový, cementová  
cihl. – cihlářské  
CNTs – CARBON NANOTUBES – Uhlíkové nanotrubičky  
fr. – frakce  
hl. – hloubka  
hl. průs. tl vodou – hloubka průsaku tlakovou vodou  
hm. – hmotnost  
CHRL – chemicky rozmrazovací látka  
jednotl. – jednotlivý  
kap. – kapitola  
kg – kilogram  
křem. – křemen, křemičitý  
kupř. – kupříkladu  
l – litr  
m – metr  
 $m_c$  – hmotnost cementu  
min – minuta  
mm – milimetr  
MPa – megapaskal;  $\text{MPa} = \text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$   
MWNTs – Multi-walled nanotubes – Mnohostěnné nanotrubice  
N – Newton; jednotka síly  
NT – Nanotube – Nanotrubička  
např. – například  
nm – nanometr  
obj. hm. – objemová hmotnost  
ot. – otáčka  
popř. – popřípadě  
pór. – pórovitý, pórovitá  
prům. – průměr, průměrný, průměrná  
prūs. – průsak, průsaku  
ref. – referenční  
susp. – suspenze  
SWNTs – Single-walled nanotubes – Jednostěnné nanotrubice  
tzv. – tak zvaný  
viz.  
% – procenta  
 $\mu\text{m}$  – mikrometr